ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

55. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 223 Textfiguren

(Abgeschlossen Mai—Juli 1929)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1929

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 27. Mai 1929.

Seite

O. Oldenberg, Über Struktur und Deutung der Quecksilber-Edelgasbanden. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1929) 1

R. Minkowski, Über die Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs in druckverbreiterten Spektrallinien vom verbreiternden Gas. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1929) 16

F. Krüger und **A. Ball,** Über den äußeren lichtelektrischen Effekt der Silberhalogenide und des Silbersulfids. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1929) 28

G. W. Kellner, Die Kausalität in der Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. März 1929) 44

W. de Groot, Zur optischen Konzentrationsbestimmung von Atomen und Ionen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. März 1929) 52

Richard M. Badger, Flammenfluoreszenz und die Auslöschung von Fluoreszenz in Gasgemischen bei hohem Druck. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929) 56

G. v. Gleich, Bemerkungen über die Beziehung der Aberrationserscheinungen zur Relativitätstheorie. (Eingegangen am 2. April 1929) 65

Zweites Heft.

Abgeschlossen am 1. Juni 1929.

Georg Placzek, Zur Dichten- und Gestaltsbestimmung submikroskopischer Probekörper. (Versuche im inhomogenen elektrischen Felde.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Januar 1929) 81

B. B. Ray, Mehrfachabsorption und sekundäre K-Absorptionsgrenze im Röntgengebiet. (Eingegangen am 10. Februar 1929) 119

V. Fock, Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. (Eingegangen am 22. März 1929) 127

D. Iwanenko, Bemerkung über quantenmechanische Geschwindigkeit. (Eingegangen am 30. März 1929) 141

Berichtigung zu der Arbeit: „Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Nickel" von G. J. Sizoo . . 144

Berichtigung zu der Arbeit: „Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen" von H. F. Hertlein 144

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 6. Juni 1929.

Heinrich Hencky, Welche Umstände bedingen die Verfestigung bei der bildsamen Verformung von festen isotropen Körpern? Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1929) 145

H. Mark und **R. Wierl,** Weiterer Beitrag zum Intensitätsproblem beim Wasserstoff-Starkeffekt. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1929) . . 156

A. Schaafsma und **G. H. Dieke,** Über die ultravioletten Banden des Wasserstoffmoleküls. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1929) 164

G. Kurdjumow, Röntgenographische Untersuchung der Struktur des angelassenen Kohlenstoffstahls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1929) 187

Ig. Tamm, Zur Elektrodynamik des rotierenden Elektrons. (Eingegangen am 3. April 1929) 199

Felix Joachim v. Wiśniewski, Zur Theorie des Lichtes. (Eingegangen am 27. März 1929) 221

E. Pietsch und **G.-M. Schwab,** Kritische Potentiale der CH_4-Molekel. Bemerkung zu der Arbeit von Hogness und Kvalnes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. März 1929) 231

A. Glagolewa-Arkadiewa, Über die Intensität und Zusammensetzung der Strahlung von verschiedenen Punkten des Massenstrahlers. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1929) 234

H. Seemann und **K. F. Schotzky,** Über die Brauchbarkeit optischer Strichgitter für Röntgenspektralanalyse im Gebiet von 1 bis 2 Ångström. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1929) 252

Raschco Zaycoff, Zur Whittakerschen Quantentheorie. (Eingegangen am 25. März 1929) 273

B. Iliin und **B. Rosanow,** Sedimentation und Benetzungswärme. II. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 17. April 1929) 285

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 13. Juni 1929.

Adolf Smekal, Kristalleigenschaften und Kristallisationsbedingungen. (Eingegangen am 24. April 1929) 289

H. Ludloff, Beitrag zur Quantenmechanik der Moleküle. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1929) 304

Albert Björkeson, Eine Methode, um Röntgenspektren von Gasen zu erhalten. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1929) 327

S. Mrozowski, Über die Bandenfluoreszenz und die Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1929) 338

H. A. Stuart, Kerreffekt und Molekülbau. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1929) 358

H. Seemann, Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929) 371

Paul Beck, Über die Verteilung der Rekristallisationskeime in gedehnten Zinnstreifen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1929) . . 374

Seite

G. v. Gleich, Überlagerung des Newtonschen Feldes durch ein Coulombsches Feld. (Eingegangen am 6. April 1929) 378

Wilhelm Anderson, Die Theorie von G. I. Pokrowski und die Kontraktionsenergie der Sterne. (Eingegangen am 15. April 1929) 386

E. Wertheimer, Wärmegleichgewicht und Temperatur. (Eingegangen am 16. April 1929) 395

Karl Bollert, Lassen sich die Resultate der Wellenmechanik auch vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik verstehen? (Eingegangen am 22. April 1929) 409

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 20. Juni 1929.

H. Bethe, Vergleich der Elektronenverteilung im Heliumgrundzustand nach verschiedenen Methoden. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Mai 1929) 431

J. Holtsmark, Der Ramsauereffekt im Argon. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1929) 437

G. H. Dieke, Die Terme des Wasserstoffmoleküls. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 3. Mai 1929) 447

Chr. Møller, Der Vorgang des radioaktiven Zerfalls unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. April 1929) 451

Ewald A. W. Schmidt und **Georg Stetter,** Untersuchung natürlicher H-Strahlen mit dem Röhrenelektrometer. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1929) 467

W. Weizel, Die Elektronenterme des Singulettsystems im Viellinienspektrum des Wasserstoffs. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1929) 483

W. Linnik, Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einem zweidimensionalen Kristallgitter. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1929) . . 502

Hans Bartels, Entwicklung der Grundlagen einer strengen Theorie für die Diffusion von Elektronen durch Gase. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1929) 507

G. A. Gamburzeff, Diffusion der Photolumineszenz bei wiederholten Absorptions- und Ausstrahlungsprozessen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1929) 533

Kulesh Ch. Kar und **R. Mazumdar,** Über eine verallgemeinerte zweidimensionale Gibbssche Statistik. (Eingegangen am 11. März 1929) 546

M. Classen-Nekludowa, Über die sprungartige Deformation. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1929) 555

Aug. Upmark, Das Atomgewicht des Heliums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1929) 569

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 27. Juni 1929.

H. Schüler und **H. Brück,** Über Hyperfeinstrukturen in Dublettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten. (Mitteilung aus dem Einsteinturm. Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929) 575

v. Göler und **G. Sachs,** Zugversuche an Kristallen aus Kupfer und α-Messing. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929) . . . 581

Seite

J. Petrová, Eine Wilsonapparatur für beliebige Unterdrucke. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abt. Hahn-Meitner, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 2. März 1929) 621

J. Petrová, Über die Reichweiten der β-Strahlen von Ra D nach der Wilsonmethode. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hahn-Meitner, Berlin-Dahlem.) Mit 6 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 2. März 1929) 628

J. Würschmidt, Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1929) 646

Henryk Niewodniczański, Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes. Mit 1 Abbild. (Eingegangen am 24. April 1929) 676

S. I. Wawilow, Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1929) 690

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 5. Juli 1929.

Rud. Suhrmann und **H. Theissing,** Versuche zur Klärung der selektiven äußeren lichtelektrischen Wirkung. III. Untersuchungen über den selektiven lichtelektrischen Effekt an dünnen, auf einem Platinspiegel adsorbierten Kaliumhäuten. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1929) 701

Vasco Ronchi, Über die von einem Objektivinterferometer gelieferten Bilder. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1929) 717

J. R. Oppenheimer, Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1929) 725

R. Peierls, Über die Abhängigkeit der Ionisierungsspannung von der Ordnungszahl. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Mai 1929) 738

E. Gross und **M. Romanova,** Über die Lichtzerstreuung in Quarz und festen amorphen Stoffen, welche die Gruppe SiO_2 enthalten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. April 1929) 744

K. Kreielsheimer, Zur Messung der magnetischen Permeabilität von Eisendrähten bei Hochfrequenz in der Wheatstoneschen Brücke. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1929) 753

G. I. Pokrowski, Über mögliche Ursachen der Verwandlung von Energie in Materie. (Ergänzung zu den Arbeiten über die Synthese von Elementen.) (Eingegangen am 14. Mai 1929) 771

Fr. Klingelfuß, Die Elektrodenfunktion und die Ionen- und Elektronenladung. (Eingegangen am 7. Mai 1929) 778

Conrad Lönnqvist, Über die Möglichkeit eines experimentellen Nachweises der gegenseitigen Vernichtung von Elektronen und Protonen. (Eingegangen am 8. April 1929) 789

V. Ambarzumian, Zur linearen Geometrie des Funktionenraumes. (Eingegangen am 15. Mai 1929) 801

Berichtigung zu der Arbeit: „Kerreffekt und Molekülbau" von H. A. Stuart 805

Autorenregister 806

Namenregister für Band 51 bis 55 809

Über Struktur und Deutung der Quecksilber-Edelgasbanden.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1929.)

I. Struktur der Banden. Die in der Mischung von Quecksilberdampf mit Argon bzw. mit Krypton beobachteten Fluoreszenzspektren zeigen in der Gegend 2540—2560 Bandenreihen, die nach langen Wellen zu konvergieren. — **II. Zuordnung.** Die neuen Banden werden Molekülen Hg Ar bzw. Hg Kr zugeordnet. — **III. Deutung.** Die Banden werden versuchsweise durch Kernschwingungsquanten der Moleküle Hg Ar bzw. Hg Kr gedeutet. Aus der Richtung der Konvergenz wird abgelesen, daß die Banden dem Normalzustand der Elektronenbahnen angehören. Die Größenordnung der Dissoziationsarbeit im Normalzustand wird für das Hg Ar-Molekül auf 0,025 Volt, für das Hg Kr-Molekül auf 0,035 Volt geschätzt. Jedoch wird auf die Möglichkeit einer anderen Deutung der Banden hingewiesen. — **IV. Der kurzwellige Zweig.** Je leichter das Edelgasatom, um so weiter reicht das Spektrum nach kurzen Wellen über die Resonanzlinie hinaus. — **V.** Die früher veröffentlichte Beobachtung, nach der die auslöschende Wirkung des Ar bei Erhitzung stark zunimmt, ist durch Drucksteigerung des Hg-Dampfes vorgetäuscht worden.

In einer vorhergehenden Arbeit* wurden Fluoreszenzspektren untersucht, die in Quecksilberdampf von niedrigem Drucke bei Zusatz von Edelgas auftreten. Die unerwartete Beobachtung war, daß Zusatz von einer Atmosphäre Argon oder Krypton nicht einfach die Resonanzstrahlung schwächt, sondern außerdem in der Umgebung der Resonanzlinie 2537 neue Spektren hervorbringt, die eine charakteristische, wenn auch diffuse Struktur wie Molekülspektren erkennen lassen. Gedeutet wurden diese Spektren durch die Annahme, daß das durch Einstrahlung angeregte Quecksilberatom mit Argon bzw. Krypton Moleküle bilden kann, die ein Bandenspektrum emittieren. Da die vom Quecksilberlichtbogen eingestrahlte Energie keinesfalls zur Anregung des Edelgases hinreicht, ist die zwischen den Atomen wirksame Anziehungskraft nur dadurch zu erklären, daß das angeregte Quecksilberatom durch sein starkes elektrisches Feld das Edelgasatom polarisieren und so an sich binden kann. Dementsprechend wurde zunächst nur für den angeregten Zustand des Quecksilbers, nicht für den Normalzustand, Molekülbildung angenommen. Im Gegensatz hierzu wurden bei Zusatz der leichten Edelgase Helium bzw. Neon nur kontinuierliche Spektren ohne jede Struktur in der Umgebung

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928.

der Resonanzlinie beobachtet. Ihre Deutung durch das Zusammenwirken von Stoß und Strahlung in einem Elementarvorgang wurde in einer späteren Arbeit* erörtert.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche weisen eine feinere Struktur der mit Ar bzw. Kr beobachteten Banden nach. Sie wird versuchsweise durch die Annahme gedeutet, daß Moleküle HgAr und HgKr, beide mit sehr geringer Dissoziationsarbeit, auch im Normalzustand, nicht nur, wie bisher vermutet, im angeregten Zustand bestehen können.

I. Beobachtungsverfahren. Durch geeignete Anordnung gelingt es, die Lichtstärke der Quecksilber-Edelgasfluoreszenz wesentlich zu steigern. Vor allem ist es zweckmäßig, die gekühlte, mit Magnet versehene Quecksilberlampe ohne abbildende Quarzlinse dicht neben das Fluoreszenzrohr zu setzen. Die größere Lichtstärke der Fluoreszenz ermöglicht feinere Auflösung im Spektrographen.

Schwierigkeiten macht das Aufsuchen einer sehr schwachen Bandenstruktur in nächster Nachbarschaft einer intensiven Linie. Denn auch Prismenspektrographen können in manchen Fällen dicht neben einer überbelichteten Linie deutliche „Geister" zeigen und damit Bandenzüge vortäuschen. (Keinesfalls kommen Geister im Prismenspektrographen durch Interferenz zustande wie beim Gitter. Statt dessen liegt vermutlich mehrfache Reflexion des Lichtes zwischen benachbarten Quarzflächen vor. Vielleicht ist auch Zwillingsbildung im Quarzprisma schuld.) Leicht erkennbar sind oft die Geister daran, daß sie bei niedrigem, scharf begrenztem Spalt nach oben oder unten über den Rand des Spektrums hinausragen. Bei der Prüfung mit intensiven, einfachen Linien erwies sich ein Quarzspektrograph von R. Fuess mit einem Prisma als merklich frei von Geistern; er wurde für die Untersuchung der Bandenstruktur verwendet.

Auch bei diesem Apparat stört noch die Linie 2537, die teils durch Resonanzstrahlung, teils durch zerstreutes Licht der Quecksilberlampe auf den Spektren ihre Nachbarschaft überstrahlt. Um sie zu absorbieren, wurde zunächst zwischen Fluoreszenzrohr und Spektrograph ein Quarzrohr mit gesättigtem Quecksilberdampf geschaltet. Wenn dies nur so weit erhitzt wird, daß sich die Absorptionsbande 2540 des Hg_2 noch nicht bemerkbar macht (etwa 160° C), bleibt von der Linie 2537 des durchgehenden Fluoreszenzspektrums ein unerwartet großer Teil der Intensität

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **51**, 605, 1928.

erhalten*. Deswegen wurde schließlich von der Erfahrung Gebrauch gemacht**, nach der die Quecksilber-Edelgasbanden im Gegensatz zu den reinen Quecksilberbanden auch in Absorption beiderseits der Resonanzlinie auftreten. Im Absorptionsgefäß wurde deshalb zum Quecksilberdampf 1 Atm. Ar oder N_2 hinzugefügt. Bei 130° C wird so aus dem breiten Fluoreszenzspektrum ein schmaler Bereich von etwa 2 Å.-E um die Resonanzlinie völlig absorbiert, ohne daß irgend eine störende Absorption im Bereich der untersuchten Banden hinzutritt. Dies wurde durch Absorptionsaufnahmen mit einer kontinuierlichen Lichtquelle geprüft.

Wenn nicht anders erwähnt, wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet.

Für die Untersuchung der Spektren bewährte sich das Verstärkungsverfahren von Lord Rayleigh***. Er legt vier bis fünf auf Film hergestellte Vergrößerungen der gleichen Aufnahme eines Spektrums aufeinander. Das Mikrophotometer zeigt die hier gefundenen schwachen, diffusen Maxima auf kontinuierlichem Grund nicht gut, auch wenn sie für das Auge noch klar auf der Platte erkennbar sind.

II. Struktur der Banden. Das neue Ergebnis dieser mit größerem Auflösungsvermögen hergestellten Aufnahmen ist das Auftreten von engen, diffusen Bandengruppen, die deutlich nach langen Wellen zu enger werden, etwa von 2540 bis 2557 Å.-E. reichend, in den Mischungen Hg + Ar und Hg + Kr; und zwar sind auch dies wieder für Ar-Zusatz andere Banden als für Kr-Zusatz. Am intensivsten sind die kurzwelligen, der Atomlinie zunächst liegenden Glieder (Fig. 1).

Die Wellenlängen sind für Ar-Zusatz 2541,7; 2543,7; 2545,5 (unscharf); 2547,8; 2549,0; 2550,1 und für Kr 2541,1; 2543,0; 2545,0; 2546,8; 2548,5. In beiden Fällen folgen engere, schwache Banden, die sich nicht ausmessen lassen, bei Ar bis etwa 2554, bei Kr bis etwa 2557 reichend. Ob es sich jedesmal um einen zusammenhängenden Bandenzug handelt, ist nicht ganz sicher erkennbar. Immerhin gehören wohl die fünf für Hg + Kr gemessenen Banden zusammen. Der mögliche Fehler

---

* Diese Intensität wird zum Teil von zerstreutem Licht des Lichtbogens herrühren. Die Beobachtung zeigt, daß die Verbreiterung der Absorptionslinie im Quecksilberdampf von 4 mm Druck überwiegend nach langen Wellen reicht, daß dagegen die Verbreiterung der Emissionslinie im Fluoreszenzrohr, wohl auch im Lichtbogen, mehr symmetrisch ist. Beide Arten der Verbreiterung beruhen offenbar auf verschiedenen Ursachen.

** H. R. Moore, Science **66**, 543, 1927 und O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 196, 1928.

*** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **114**, 625, 1927.

beträgt bei den ersten Banden 0,2 Å.-E., bei den folgenden, schlechter erkennbaren, ist er größer. Insbesondere wurde durch Vergrößerung der Spektren und durch Aufnahme beider Spektren auf derselben Platte geprüft, daß eine unzweifelhafte Verschiedenheit besteht.

In Absorption sind die neuen Banden nicht nachweisbar. Denn wenn zur Erhöhung des Quecksilberdruckes das Rohr erwärmt wird, tritt in diesem Bereich Absorption der Hg_2-Banden ein.

Mit Neon oder Helium oder Stickstoff zeigte sich keine Spur dieser engen Struktur auf der langwelligen Seite der Atomlinie.

(Die Aufnahmen zeigen auch für die Mischung Hg + Ne unter günstigen Bedingungen — hohe Temperatur, bei der sich der kurzwellige Zweig weiter verfolgen läßt — das charakteristische, breite Intensitäts-

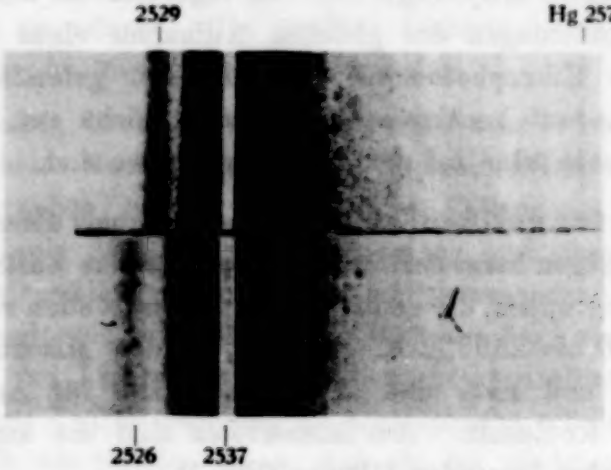


Fig. 1. Fluoreszenz von Hg + Edelgas.

minimum auf der kurzwelligen Seite bei 2527, das analog im Hg + Ar bei 2528 und im Hg + Kr bei 2530 beobachtet wurde. Trotz des diffusen Charakters zeigt der unmittelbare Vergleich der Platten, daß die Minima für Ne und Ar nicht übereinstimmen. Diese Verschiedenheit stützt den früher gezogenen Schluß, daß es sich nicht um die Wirkung einer Verunreinigung handelt, die den verschiedenen Edelgasen gemeinsam sein sollte. Für Hg + He ist nie ein solches Minimum oder sonst eine Spur von Struktur beobachtet.)

Fig. 1 zeigt sehr deutlich auch die früher beschriebene, gröbere Struktur, deren Maxima für Ar bei 2526 und 2531, für Kr bei 2529 und 2532 liegen.

III. Zuordnung der Banden. Auch für die neuen Banden ist der primäre Anregungsvorgang die Anregung des Quecksilberatoms durch

Einstrahlung der Atomlinie 2537. Denn wenn Kühlung und Magnetfeld am Quecksilberlichtbogen fortgenommen werden, also Selbstumkehr der erregenden Linie zugelassen wird, verschwinden die Banden. Hieraus folgt, daß allein der Kern der Linie 2537, der bei Selbstumkehr aus der Strahlung des Lichtbogens verschwindet, für die Anregung wirksam ist. Diese scharf definierte Frequenz deutet darauf hin, daß Anregung von Hg-Atomen für die Entstehung der Banden notwendig ist.

Die Annahme liegt nahe, daß die neuen Banden — wie die früher beobachteten — Molekülen HgAr bzw. HgKr zuzuordnen sind, die sich beim Zusammenstoß des Hg′ mit einem Ar- bzw. Kr-Atom bilden. Da eine solche Molekülbildung im Widerspruch zu unserer Anschauung von der chemischen Trägheit der Edelgase steht, wurde die Annahme eingehend geprüft. Eine Reihe von Gründen spricht für diese Zuordnung:

a) Die neue Struktur wurde gerade bei Zusatz der schweren Edelgase Ar und Kr gefunden, also bei den Gasen, für die charakteristische Bandenspektra mit Hg-Dampf früher nachgewiesen wurden. Auch deutet die auffallende Verschiedenheit der neuen Banden für Ar bzw. Kr darauf hin, daß ihr Träger nicht eine Verunreinigung ist, die doch für beide Gase dieselbe sein sollte. Hierfür spricht auch das Fehlen der neuen Banden bei Ne und He, die die gleichen Verunreinigungen haben sollten.

b) Da diese neuen, engen Banden auf den ersten Aufnahmen nur eine geringfügige Verschiedenheit zwischen der Wirkung von Ar und Kr erkennen ließen, wurde zunächst vermutet, daß doch eine Verunreinigung mitspielt und daß der Edelgasdruck lediglich die Intensitätsmaxima verlagert, und zwar verschieden für Ar und Kr*. Deshalb wurde die Wirkung von Verunreinigungen eingehend untersucht. Zunächst wurde das Ar, das nach Angabe der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen 0,2 % N_2 enthielt, 14 Stunden lang über glühendem „Mischmetall“ gereinigt, das vorher 10 Stunden lang zur Entgasung ausgeglüht war. Die neuen Banden — ebenso wie die früher beschriebenen gröberen — blieben unverändert erhalten. Sodann wurde die N_2-Verunreinigung absichtlich verfünffacht; hierdurch stieg die Intensität nicht merklich an. In Hg mit N_2-Zusatz tritt keine Spur der Banden auf. Alles deutet darauf hin, daß Verunreinigungen, insbesondere der geringe Stickstoffgehalt, keine Rolle spielen.

Denkbar wäre immerhin, daß das Ausbleiben der Banden für Ne- oder He-Zusatz darauf beruht, daß diese Gase aus technischen Gründen

* W. Steubing und M. Toussaint, ZS. f. Phys. **21**, 128, 1924.

sich besser reinigen lassen*. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde der Mischung Hg + Ne absichtlich eine geringe Verunreinigung zugefügt, und zwar 0,2 % N_2 bzw. 0,2 % O_2 bzw. 0,1 % H_2. In keinem Falle gelang es, so eine Spur der neuen Banden künstlich hervorzurufen. (Bei O_2-Zusatz bildet sich HgO, dessen Niederschlag das Quarzgefäß bald für Ultraviolett undurchlässig macht.)

Auch diese Versuche sprechen dafür, daß Verunreinigungen nicht mitwirken.

c) Die Frage blieb, ob es sich um Hg_2-Banden handelt. Hiergegen spricht, daß in reinem Hg-Dampf von dem gleichen niederen Drucke (0,001 mm) nie eine Spur dieser Banden in Fluoreszenz erscheint. Man müßte also dem Edelgas die sekundäre Rolle zuschreiben, die Entstehung dieser Hg_2-Banden zu fördern, und zwar den schweren Edelgasen in höherem Maße als den leichten.

Daß Quecksilberbanden bei höherem Hg-Druck an dieser Stelle Spuren einer Struktur zeigen, berichten Stark und Wendt**. Da dieser Spektralbereich des Quecksilbers sonst vielfach untersucht wurde, ohne daß diese Struktur erwähnt ist, wurde zunächst die Zuordnung zum Quecksilber in reinstem Dampfe geprüft. Mehrfach im Hochvakuum destilliertes Quecksilber im ausgeheizten Quarzrohr zeigt mit elektrischer Entladung bei den verschiedensten Drucken keine Struktur***. Wohl aber zeigte eine ältere Quecksilberlampe, gleichmäßig erwärmt und mit Induktor betrieben, Spuren einer etwas weiteren Struktur. Gleichzeitig auftretende fremde Banden, z. B. Cyanbanden, ließen jedoch starke Verunreinigungen erkennen. Eine neue Quecksilberlampe zeigte die Erscheinung nicht und auch nicht die Verunreinigungen.

Gegen die Zuordnung der Banden zu Hg_2-Molekülen spricht auch das Druckverhältnis. Zu 0,001 mm Hg-Dampf werden etwa 760 mm Edelgas zugesetzt. Das durch Einstrahlung angeregte Quecksilberatom sollte also, gaskinetisch gerechnet, $7 \cdot 10^5$ Zusammenstöße mit Edelgas auf

---

* Ausfrieren der Verunreinigungen mit flüssigem Wasserstoff kann z. B. die leichten Edelgase ausgezeichnet reinigen. Jedoch kommt dies technisch wohl nicht in Frage.

** J. Stark und G. Wendt, Phys. ZS. **14**, 562, 1913.

*** Die von Lord Rayleigh untersuchte Bande 2476/82 (Proc. Roy. Soc. **119**, 353, 1928) zieht Condon (Phys. Rev. **32**, 858, 1928) versuchsweise als Beispiel einer völlig neuartigen Struktur heran, die er theoretisch in einem Bereich erwartet, der bisher als reines Kontinuum betrachtet wurde. Da im folgenden Abschnitt Condons Theorie herangezogen wird, hat es als Nebenergebnis Interesse, daß die Bande 2476/82 auch in reinstem Quecksilberdampf auftritt.

1 Zusammenstoß mit Quecksilber erleiden. Dies Verhältnis macht die Bildung des Moleküls Hg_2 unwahrscheinlich.

Zu prüfen bleibt schließlich, ob vielleicht der metastabile Zustand dem Atom zu einer viel größeren Lebensdauer verhilft und so die Bildung des Moleküls Hg_2 ermöglicht. Es ist denkbar, daß zunächst der Zusammenstoß mit Edelgas, vor allem mit einem der schweren Edelgasatome, das angeregte Quecksilberatom aus dem Zustand $2\,^3P_1$ in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ überführt und daß dieser während seiner langen Lebensdauer mit einem anderen Hg-Atom ein Molekül bildet, von dem dann die Strahlung herrührt. Da die metastabilen Hg-Atome leicht an ihrer außerordentlich großen Empfindlichkeit gegen Wasserstoffzusatz kenntlich sind*, läßt sich diese hypothetische Entstehung von Hg_2-Molekülen leicht prüfen: Zusatz von Wasserstoff mit einem Drucke wesentlich größer als der Partialdruck des Quecksilbers, also etwa 0,5 mm, sollte, wenn die Hypothese zutrifft, die Banden völlig auslöschen. Der Versuch zeigt demgegenüber, daß hierbei die neuen Banden ihre Intensität ebensowohl behalten wie die früher untersuchten Quecksilber-Edelgasbanden. Deshalb kann der metastabile Quecksilberzustand bei der Entstehung der Banden keine Rolle spielen.

Alle Ergebnisse — die charakteristische Verschiedenheit für Kr, Ar und Ne, die Untersuchung der Verunreinigungen, schließlich der Vergleich mit den Quecksilberbanden — deuten darauf hin, daß die hier beschriebene feinere Struktur, ebenso wie die früher beschriebene Grobstruktur, Molekülen angehört, die beim Zusammenstoß von angeregten Quecksilberatomen mit Edelgasatomen entstehen.

IV. Deutung der Banden. Auf Grund der beschriebenen Versuche wird im folgenden die Zuordnung der Banden zu Molekülen Quecksilber-Edelgas angenommen. Die im folgenden mitgeteilte Deutung kann nicht den Anspruch auf völlige Sicherheit erheben. In der letzten Zeit sind verschiedene Entstehungsweisen diffuser Banden neu nachgewiesen, die hier mitspielen könnten, so daß es gegenwärtig genügen muß, eine möglichst einfache Deutung der Beobachtungen aufzustellen.

Die beobachtete Struktur ist am einfachsten durch die Mannigfaltigkeit von Kernschwingungsquanten zu erklären. Keinesfalls sind Rotationsquanten bei dem schweren Molekül HgAr, erst recht bei HgKr, auflösbar; sie können nur die diffuse Verwaschung der Banden bewirken.

* Vgl. E. Meyer, ZS. f. Phys. **37**, 639, 1926.

Das neue Ergebnis ist der nach langen Wellen zu konvergierende Bandenzug, der auf der langwelligen Seite neben der Atomlinie liegt. Zu seiner Deutung ist das in Fig. 2 dargestellte Energieschema notwendig (nicht maßstabgetreu). Angenommen wird, daß das Molekül HgAr im Normalzustand und im angeregten Zustand wohldefinierte Kernschwingungsquanten besitzt. Ihre Summe ist in jedem Zustand nach der von Franck begründeten Methode ein Maß für die Dissoziationsarbeit des betreffenden Zustandes. Diese Arbeit wird aller Wahrscheinlichkeit nach im angeregten Zustand des Moleküls wesentlich größer sein als im Normalzustand. Denn das Edelgasatom wird in den beschriebenen Fluoreszenzversuchen keinesfalls angeregt; dazu reicht die eingestrahlte Energie nicht annähernd hin. Deshalb wird die bindende Kraft auf der Polarisation beruhen, die das Edelgasatom im elektrischen Felde des Quecksilberatoms erleidet*. Nun besitzt das durch 4,9 Volt angeregte Hg-Atom als starker Dipol in seiner Umgebung ein kräftiges elektrisches Feld, weit stärker als das Hg-Atom im Normalzustand; denn dies besitzt eine weitgehend abgeschlossene Elektronenkonfiguration**. So sind die in Fig. 2 gezeichneten Übergänge verständlich. Aus der Figur ist abzulesen, daß die nach langen Wellen zu konvergierenden Banden den Anfangszustand der Kernschwingung gemeinsam haben und unterschieden sind durch die Kernschwingungsquanten des Endzustandes. Ist diese Deutung der Struktur durch Kernschwingungsquanten richtig, so führt sie auf eine Abschätzung der Dissoziationsarbeit des Normalzustandes. Diese ist nach Franck durch die Summe der Kernschwingungsquanten zu messen. Das Ergebnis ist für HgAr 0,025, für HgKr 0,035 Volt. Nur die Größenordnung soll hierdurch angegeben werden. Denn der wahre Wert kann ebensogut etwas größer sein, falls die Reihe sich über die beobachteten Glieder hinaus fortsetzt, wie auch kleiner, falls diese Glieder nicht die einfach zusammenhängende Reihe des Normalzustandes bilden, sondern durch Mitwirkung mehrerer Kernschwingungsquanten des angeregten Zustandes hervorgerufen sind.

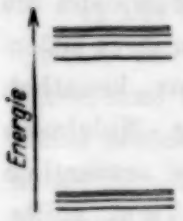


Fig. 2.

Dieser Wert für die Größenordnung der Dissoziationsarbeit erscheint plausibel, verglichen mit dem für Hg_2 bekannten Wert von 0,06 Volt. Für die Beurteilung dieses Wertes ist wesentlich, daß auch das Molekül

* P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920.
** Vgl. das Schema von C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924.

Hg_2 durch die gleiche Art von Kräften, also auf Grund von gegenseitiger Polarisation der Atome, zusammengehalten wird wie das Quecksilber-Edelgasmolekül. Denn Anregung der Hg-Atome kommt nicht in Frage. Zur Abschätzung der Dissoziationsarbeit ist also die Polarisierbarkeit der Edelgasatome und des Quecksilberatoms miteinander zu vergleichen. Die Polarisierbarkeit α der Edelgasatome ist von Born und Heisenberg* aus dem Brechungsindex errechnet. Nach der gleichen Methode ergibt sich auf Grund der Angaben von Landolt-Börnstein für das Quecksilberatom der in der Tabelle 1 angegebene Wert.

Tabelle 1.

	He	Ne	Ar	Kr	X	Hg
$\alpha \cdot 10^{24}$	0,2	0,4	1,6	2,5	4,0	5,2

Diese Werte der Polarsierbarkeit steigen systematisch mit der Atomnummer an, die z. B. für X 54, für Hg 80 beträgt, ohne daß die Edelgase auffallend niedrige Werte zeigen. Diese Tatsache macht verständlich, daß die Dissoziationsarbeit für die Quecksilber-Edelgasmoleküle etwas, aber nicht der Größenordnung nach kleiner ist als für die Moleküle Hg_2. Nach diesem Ergebnis sollte man für die schweren Edelgase einen spektroskopisch nachweisbaren Gehalt an zweiatomigen Molekülen erwarten.

Auch das Grundkernschwingungsquant der Quecksilber-Edelgasbanden hat mit 30 cm^{-1} die gleiche Größenordnung wie für Hg_2-Banden; für diese fand Kuhn** auf Grund der Aufnahmen von Lord Rayleigh den Wert 20 cm^{-1}.

Gut verständlich ist auch der Unterschied zwischen den Hg Ar- und den Hg Kr-Banden. Annähernd gleich ist bei beiden das erste, also das an der kurzwelligen Seite der Reihe gelegene Kernschwingungsquant. Nun ist für Kr eine stärkere Anziehungskraft zu erwarten; denn das Atom hat eine um 50 % größere Polarisierbarkeit als Ar. Das Kernschwingungsquant hängt aber neben der anziehenden Kraft auch von der Masse der schwingenden Teilchen ab. Das ist ja vor allem für den einfachen Fall des harmonischen Oszillators leicht ersichtlich. Deshalb erscheint es gut möglich, daß im Hg Kr die verstärkte Anziehungskraft und die vergrößerte Masse annähernd das gleiche Kernschwingungsquant ergeben

* M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 396, 1924.

** H. Kuhn, Naturw. **16**, 352, 1928 und Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **116**, 702, 1927.

wie im HgAr. Andererseits hängt die Dissoziationsarbeit nur von den anziehenden Kräften ab, nicht aber von den Massen. Sie sollte deshalb für HgAr kleiner sein als für HgKr. Dem entspricht, daß bei HgAr die Banden auffallend schnell konvergieren, schneller als bei HgKr.

Wenn die dargestellte Deutung zwar die Eigenschaften der beschriebenen Bandenreihen verständlich macht, so bleiben doch andere Seiten der Beobachtung unerklärt. Insbesondere wird nicht verständlich, weshalb die Schwingungsquanten des Grundzustandes nur als einfache Reihe auftreten und nicht mit verschiedenen Schwingungen des angeregten Zustandes kombinieren. Dies mag mit der Besonderheit der Fluoreszenzanregung zusammenhängen, vielleicht auch mit der Form der Potentialkurven.

Die Zuordnung der kurzwelligen, diffusen Maxima zu bestimmten Kernschwingungsübergängen ist nicht ohne weiteres möglich. Mannigfache Umstände können hierbei mitwirken, vor allem die Möglichkeit, daß das Molekül sehr wesentlich mehr Rotationsenergie aufnimmt, als der Dissoziationsarbeit entspricht, ohne dadurch zu dissoziieren. Wie hierdurch das Energieschema verändert werden kann, ist in einer früheren Arbeit* erörtert. Maßgebend für diese Fähigkeit des Moleküls ist nach Born und Franck** der Exponent des zwischen den beiden Atomen wirksamen Anziehungsgesetzes. Für die Quecksilber-Edelgasmoleküle ist dieser Exponent sicher sehr hoch, da es sich um die Anziehung zwischen zwei Dipolen handelt, von denen der eine erst durch das Feld des anderen entsteht. Das Niveauschema der Fig. 2 zeigt lediglich die Kernschwingungsniveaus und ihre Konvergenz. Es muß vervollständigt werden durch die Rotationsniveaus, die über die gezeichneten Konvergenzstellen weit nach oben hinausreichen. Daß in diesem Falle die Berücksichtigung der Rotationsquanten das Energieschema wesentlich ändert, beruht darauf, daß hier die Werte von Kernschwingungsquanten und Dissoziationsarbeit die gleiche Größenordnung besitzen wie die mittlere Energie der Wärmebewegung. Dadurch wird alles verworrener als z. B. beim Jodmolekül, in dessen Absorptionsspektrum die Kernschwingungsserie sich weithin ohne Überlappung auf den ersten Blick erkennen läßt.

Andererseits ist zu bedenken, daß die höheren Rotationsniveaus vielleicht durch die Möglichkeit der Prädissoziation verwaschen und geschwächt sind. Solche Vorgänge sind eingehend von Bonhoeffer und

---

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 199, 1928.

** M. Born und J. Franck, Ann. d. Phys. **76**, 226, Anm. 3, 1925.

Farkas, de Kronig und von Franck und Sponer* behandelt. Im einzelnen läßt sich jedoch die Entstehung der kurzwelligen, breiten Maxima nicht erklären.

Schließlich ist hervorzuheben, daß die dargestellte Deutung nicht den Anspruch auf Sicherheit erheben kann. Die Grundlage bildet die Auffassung, daß die beobachteten Banden durch Kernschwingungsquanten zustande kommen. Auf eine ganz andere Deutung führt eine neue Arbeit Condons**. Er weist auf die Möglichkeit hin, daß auch ein wahres Kontinuum diffuse Maxima zeigt. Er betrachtet das Grenzkontinuum, das an die Grenze einer Kernschwingungsserie anschließt und das in Emission durch den Quantenübergang von einem wenig schwingenden zu einem dissoziierenden Molekülzustand zu deuten ist. Für die beiden Molekülzustände macht er gewisse einfache Annahmen, und zwar soll der eine Zustand in seiner Gleichgewichtslage einen Kernabstand haben, für den die Potentialkurve des anderen Zustandes nahezu horizontal ist (Fig. 3).

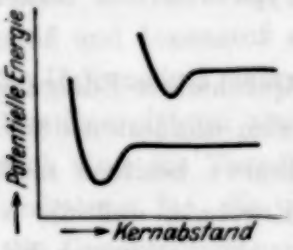


Fig. 3.

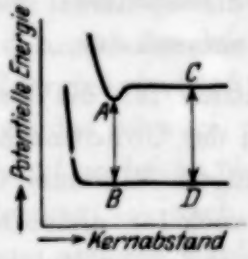


Fig. 4.

Hierfür schließt Condon aus der Lage der beiden Eigenfunktionen zueinander auf die Möglichkeit einer wellenartigen Intensitätsverteilung in dem Grenzkontinuum. Der sichere, experimentelle Nachweis dieser zunächst noch hypothetischen Erscheinungen ist allerdings bisher nicht erbracht. Condon spricht die Vermutung aus, daß die oben erwähnte, von Lord Rayleigh untersuchte Hg_2-Bande 2476/2482 auf diesem Vorgang beruht.

Können ähnliche Verhältnisse bei den Quecksilber-Edelgasbanden vorliegen? In der Tat ist das denkbar, wenn wir annehmen, daß das angeregte Hg-Atom mit den schweren Edelgasatomen Moleküle bilden kann, d. h. daß ein ausgeprägtes Minimum der Potentialkurve im angeregten Zustand existiert (Fig. 4). Verständlich erscheint dies durch

---

* K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927; R. de Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; J. Franck und H. Sponer, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl., 1928, S. 241.

** E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.

das hohe elektrische Moment des mit 4,9 Volt angeregten Atoms. Weiter wollen wir hier einmal annehmen, daß im Normalzustand kein ausgeprägtes Minimum der Potentialkurve existiert, d. h. daß das Atompaar Hg-Edelgas fast keine anziehende Kraft aufeinander ausübt. Dann können wohl die beiden Potentialkurven im wesentlichen den Voraussetzungen der Condonschen Theorie entsprechen. Auch die Lage der neuen, engen Banden auf der langwelligen Seite der Resonanzlinie ist mit der Theorie verträglich. Denn die Frequenz der Banden sollte im Diagramm annähernd durch die Energiedifferenz AB gemessen werden und die Frequenz der Resonanzlinie durch die Energiedifferenz CD. Undenkbar ist also nicht, daß die beobachtete Struktur nicht durch Kernschwingungen zustande kommt, sondern statt dessen Intensitätsschwankungen in einem wahren Kontinuum vorstellt. In diesem Falle wäre es natürlich nicht zulässig, aus der beobachteten Struktur die Größe einer Dissoziationsarbeit abzulesen. Jedoch bietet vorläufig Condons Theorie wohl keine Handhabe, die Spektren dieses neuen Typs von den bisher bekannten Banden zu unterscheiden.

Wesentlich für die Deutung der Quecksilber-Edelgasspektren ist, daß auch in der Condonschen Theorie zum mindesten der eine Zustand ein ausgeprägtes Minimum der Potentialkurve besitzen muß. Bestehen bleibt also auch für diese Deutung das Ergebnis, daß die angeregten Quecksilberatome zur Molekülbildung mit den schweren Edelgasatomen befähigt sind. In Zweifel gezogen ist hier nur die Molekülbildung durch unangeregte Quecksilberatome.

Wenn auch diese Deutung der Spektren nach Condon durch Intensitätsschwankungen innerhalb eines wahren Kontinuums nicht ganz auszuschließen ist, sprechen doch wesentliche Gründe für die oben dargestellte Deutung der Banden durch Kernschwingungsquanten. Charakteristisch ist die Tatsache der Konvergenz. Vor allem ergibt sich für die Größenordnung der Dissoziationsarbeit ein plausibler Wert. Sodann zeigt der Vergleich von HgAr mit HgKr ein gut verständliches Ergebnis: die Grundschwingungsquanten annähernd gleich und trotzdem die Werte der Dissoziationsarbeit voneinander verschieden. Insgesamt ist also wohl der Deutung durch Kernschwingungsquanten ein höheres Gewicht beizulegen als der anderen Deutung.

V. Die Erstreckung der Spektren nach kurzen Wellen. Der Vergleich der Spektren zeigt sehr auffallend, daß die kurzwellige Grenze, wenn sie auch nicht völlig scharf definiert ist, bei den leichten

Edelgasen viel weiter von der Atomlinie 2537 entfernt liegt als bei den schweren. Die Tabelle 2 gibt an, wie weit sich die Spektren bei Zimmertemperatur unter möglichst gleichen Bedingungen nach kurzen Wellen verfolgen lassen. Die Überschußenergie, die den kurzwelligen Zweig der

Tabelle 2.

	Kurzwellige Grenze
Hg + He	2513
Hg + Ne	2520
Hg + Ar	2523
Hg + Kr	2526

Spektren liefert, kann — unabhängig von der Deutung als Molekülspektrum — nur von der kinetischen Energie der stoßenden Teilchen herrühren. Diese Energie, deren Betrag zwar für die einzelnen Atome der gleiche ist, kann sich trotzdem nur in verschiedenem Ausmaß im ausgestrahlten Spektrum geltend machen. Hier wird wohl derselbe Unterschied wie zwischen Elektronenstoß und Ionenstoß auftreten*; d. h. daß das leichte stoßende Teilchen, das Heliumatom, seine kinetische Energie beim Stoß vollständiger in eine andere Energieform umsetzen kann als das schwere, das Kryptonatom. Jedoch sind die Verhältnisse hier nicht so leicht übersehbar, da hier — wenigstens für die schweren Edelgase — auch die Wärmebewegung des Quecksilberatoms in Rechnung gezogen werden muß und die Intensitätsverteilung nur durch eine kompliziertere Mittelbildung auszurechnen ist. Daß beim X (s. Nachtrag) die Grenze nur mehr um 5 Å.-E. $\sim$ 0,01 Volt von der Atomlinie entfernt liegt, deutet darauf hin, daß noch eine andere Ursache die Erstreckung der Spektren beschränkt.

VI. Die Temperaturabhängigkeit. In einer früheren Arbeit** wurde die auslöschende Wirkung von Argonzusatz auf die Quecksilberfluoreszenz untersucht. Hierbei ergab sich, daß die Auslöschung mit der Temperatur stark zunimmt. Dies Ergebnis konnte in einem neueren Kontrollversuch nicht bestätigt werden. Vielmehr ergab sich bei Rotglut keine wesentlich stärkere Auslöschung als bei Zimmertemperatur.

Bei den früheren Versuchen war die Fluoreszenz im gleichen, sorgfältig gereinigten Quarzgefäß nacheinander mit Zusatz von Stickstoff und Argon untersucht. Der Unterschied in der auslöschenden Wirkung,

* J. Franck, ZS. f. Phys. **25**, 312, 1924; G. Joos und H. Kulenkampff, Phys. ZS. **25**, 257, 1924.

** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **49**, 609, 1928. Vgl. hierzu E. Gaviola, Phys. Rev. **33**, 309, 1929 und P. D. Foote, Phys. Rev. **30**, 288, 1927.

der bei hoher Temperatur auftrat, wurde vermutlich dadurch vorgetäuscht, daß der Stickstoff aus einem Kolben von nahezu Atmosphärendruck in das Fluoreszenzrohr gelassen wurde, daß dagegen das Argon aus einer Flasche von niederem Drucke mit einem Quecksilberhebegefäß in das Fluoreszenzrohr gepreßt wurde. Wenn das Ar von vornherein mit Hg-Dampf gesättigt war, wurde es bei der Drucksteigerung übersättigt. Dieser Überschuß störte bei Zimmertemperatur die Fluoreszenz nicht, da der richtige Dampfdruck sich von selbst einstellte. Der so an der Quarzwand entstehende Niederschlag ist viel schwächer als eine monomolekulare Schicht, stört also die Durchlässigkeit in keiner Weise. Dagegen bewirkte der Überschuß bei Erhitzung vermutlich durch verstärkte Absorption die Schwächung der Fluoreszenz. Zur Sicherheit wurde zwar damals das mit Hg Ar gefüllte Rohr vor der Aufnahme 12 Stunden erhitzt. Jedoch wird dadurch der Quecksilberüberschuß wohl nicht hinlänglich in das gekühlte Ansatzrohr getrieben, da es sich darum handelt, daß etwa $^1/_{100}$ mm Hg-Dampf durch eine Atmosphäre Ar diffundiert.

Von den Schlußfolgerungen der angegebenen Arbeit ist deshalb hinfällig, daß der Ar-Stoß das Hg′ mit größerer Wahrscheinlichkeit in den Grundzustand überführt als in den metastabilen Zustand. Erhalten bleibt jedoch die Annahme, daß die besondere Wirkung des Stickstoffs auf einer Resonanzbeziehung beruht zwischen seinem Kernschwingungsquant, vermutlich modifiziert durch Rotationsquanten, und dem Übergang $2\,^3P_1 \rightarrow 2\,^3P_0$ des Quecksilberatoms.

Sehr deutlich zeigen die mit Ar hergestellten Aufnahmen bei Erhitzung eine Intensitätsverlagerung innerhalb der Hg-Ar-Banden nach kurzen Wellen zu. Der langwellige Zweig wird stark geschwächt; die Struktur ist nicht mehr erkennbar.

Das wesentliche Ergebnis der Arbeit ist: In der Mischung Hg + Ar bzw. Hg + Kr wird im Fluoreszenzspektrum Bandenstruktur nachgewiesen. Wenn ihre Deutung durch Kernschwingungsquanten der Moleküle HgAr und HgKr sich bewährt, ist zu schließen, daß die Edelgase im Normalzustand die Fähigkeit zur Molekülbildung besitzen, die ihrer optisch gemessenen Polarisierbarkeit entspricht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schulde ich aufrichtigen Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, sowie der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für die bereitwillige Überlassung der Edelgase.

Nachtrag.

1. Mit Xenonzusatz zeigt die Hg-Fluoreszenz als Struktur nur ein diffuses Maximum bei 2533, offenbar entsprechend dem Maximum 2529 des Hg Kr. Die kurzwellige Grenze des Hg X-Spektrums liegt bei 2532.

2. An der Hg-Fluoreszenz mit Ar-Zusatz wurde die Druckabhängigkeit untersucht. Bis herab zu 30 mm Ar ist sogar die feinere Struktur noch andeutungsweise erkennbar, bei 3 mm wird die Bande zwar sehr lichtschwach, läßt jedoch die grobe Struktur in der Gegend 2528 noch erkennen. Dies Ergebnis ist unerwartet. Denn ein wesentlicher Schritt bei der Anregung der Banden ist die Bildung des angeregten Moleküls aus Hg′ und Ar. Hierfür sollte man einen Dreierstoß als notwendig annehmen wie für die H_3-Molekülbildung. Es ist aber sehr ungewiß, ob für diese niederen Drucke der Dreierstoß hinlängliche Wahrscheinlichkeit besitzt. Da es sich um die Übertragung der äußerst kleinen Energiebeträge handelt, die an der Bildung gequantelter Zustände fehlen, ist dies vielleicht denkbar. Andererseits ist zu erwägen, ob die natürliche Breite der einzelnen Spektrallinie, also die natürliche Unschärfe der Quantenzustände und die beträchtliche Dichte der einzelnen Bandenlinien gerade bei diesen schweren Atomen Molekülbildung auch durch Zweierstoß ermöglicht. Für die natürliche Breite ist ja wesentlich, daß ihre Intensität nicht exponentiell mit λ abnimmt, vielmehr so langsam, daß Minkowski die Intensitätsverteilung der natürlichen Breite an den Natriumlinien außerhalb der Dopplerbreite messen konnte.

3. Die kontinuierlichen Bänder, etwa von 2650 bis 3100 sowie von 3600 bis 4800 reichend, die auf vielen Aufnahmen intensiv auftreten, sind trotz scheinbarer Ähnlichkeit mit bekannten Hg-Banden mindestens zum wesentlichen Teil durch Quarzfluoreszenz zu erklären.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, April 1929.

Über die Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs in druckverbreiterten Spektrallinien vom verbreiternden Gas*.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1929.)

Bei kleinen Fremdgasdrucken stimmt der Intensitätsverlauf druckverbreiterter *D*-Linien des Natriums mit einem aus der Theorie der Stoßdämpfung berechneten überein. Mit wachsendem Fremdgasdruck treten Abweichungen auf, die bei kleinem Molekulargewicht des Gases auf der violetten Seite der Linie, bei größerem Molekulargewicht auf der roten Seite stärker sind. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Linienform vom verbreiternden Gas. Die Abweichungen werden auf das Zusammenwirken von Strahlung und Stößen zurückgeführt.

Als Ursachen der Druckverbreiterung der Spektrallinien sind die verschiedensten Effekte in Betracht gezogen worden. Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse können als experimentell nachgewiesene und theoretisch begründete Ursachen die Lorentzsche Stoßdämpfung, die Wirkung des molekularelektrischen Feldes (Starkeffekt) und der Kopplungseffekt, der sich in der besonders stark verbreiternden Wirkung gleichartiger Atome äußert, angesehen werden. Die wesentlichste Schwierigkeit, die sich der Untersuchung der Druckverbreiterung entgegenstellt, ist, daß im allgemeinen alle Effekte, die eine Linienverbreiterung hervorrufen, gemeinsam wirksam sind. Ihre Trennung ist, wenn überhaupt, nur unter speziellen Versuchsbedingungen durchführbar, zumal man die Forderung stellen muß, die Messungen nur an spektral vollständig aufgelösten Linien vorzunehmen. Messungen der Gesamtabsorption oder der Absorption in Spektralbereichen am Rande der Linie, die z. B. unter Zuhilfenahme des Faradayeffektes mit gekreuzten Nicols ausgeblendet werden, können zwar wertvolle Resultate liefern, wenn die Ursache der Verbreiterung sichergestellt und der Intensitätsverlauf in der Linie bekannt ist. Sobald das aber nicht der Fall ist, dürfte es unerläßlich sein, die genannte Forderung zu beachten.

Untersucht man die Druckverbreiterung von Absorptionslinien eines Metalldampfes durch zugesetztes Fremdgas, so kann der Kopplungseffekt ausgeschaltet werden, wenn man den Dampfdruck hinreichend niedrig wählt. Da weiter der Starkeffekt bei den in erster Linie in Frage

* Vorgetragen bei der Tagung des Gauvereins Niedersachsen in Göttingen am 17. Februar 1929.

kommenden Linien — Hauptserienlinien der Alkalien und Hg-Linie 2536,7 — sehr klein ist, muß man erwarten, daß unter den genannten Bedingungen die Stoßdämpfung allein die Verbreiterung hervorruft. Bei alleiniger Wirkung der Stoßdämpfung wird der Absorptionskoeffizient

$$n\varkappa = \frac{\pi \varepsilon^2 N f \gamma}{2 m \omega_0 \left(\mu^2 + \frac{\gamma^2}{4}\right)}. \tag{1}$$

Dabei bedeuten ε und m Ladung und Masse des Elektrons, N die Anzahl pro Kubikzentimeter der Atome des absorbierenden Dampfes, $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ die Frequenz der Linienmitte, f die Stärke der Linie *. Bezeichnet Z die Zahl der Zusammenstöße, die ein Atom in der Sekunde erfährt, so ist $2Z$ gleich der ganzen (in Frequenzen gemessenen) Halbweite γ des Absorptionskoeffizienten. Danach soll also die Halbweite dem Druck des verbreiternden Gases proportional und der Wurzel aus der Temperatur umgekehrt proportional, weiter der maximale Absorptionskoeffizient

$$n\varkappa_m = \frac{2\pi \varepsilon^2 N f}{m \omega_0 \gamma}$$

der Dichte des absorbierenden Dampfes proportional und der Halbweite umgekehrt proportional sein, und schließlich muß die Gesamtabsorption pro Zentimeter in unendlich kleiner Schicht

$$A_0 = \int_0^\infty n\varkappa \, d\nu = \frac{2\pi^2 \varepsilon^2}{mc} N f$$

unabhängig vom Druck des verbreiternden Gases und proportional der Dichte des absorbierenden Dampfes sein. Diese Forderungen der Theorie können durch zahlreiche Untersuchungen als weitgehend experimentell bestätigt gelten; bei der Mehrzahl der beobachteten, im allgemeinen schwachen Abweichungen steht die Mitwirkung anderer Effekte fest. Daß sich, wie zuerst Füchtbauer und Hofmann ** nachgewiesen haben, die Stoßzahl größer als die gaskinetische ergibt, und zwar auch in Fällen, bei denen es als sicher gelten kann, daß der Kopplungseffekt keinen merklichen Einfluß auf die Breite der untersuchten Linien ausgeübt hat, ist, wie wohl zuerst von Stern und Volmer *** bemerkt worden ist, mit dem größeren Wirkungsradius des angeregten Atoms gegenüber dem

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

** Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

*** O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

des Atoms im Normalzustand in Verbindung zu bringen. Daß der optische Wirkungsradius größer als der gaskinetische ist, bedeutet keinen prinzipiellen Widerspruch gegen die Lorentzsche Theorie, die über die Größe des für die Druckverbreiterung maßgeblichen Stoßradius keine Aussage gestattet. Nicht mit dieser Theorie, die eine streng symmetrische Verteilung fordert, zu vereinen ist dagegen die schon seit langem bekannte Unsymmetrie druckverbreiteter Spektrallinien.

Bei ihren Untersuchungen an Linien der Hauptserie des Cäsiums fanden Füchtbauer und seine Mitarbeiter*, daß diese Linien bei Stickstoffdrucken von der Größenordnung einer Atmosphäre einen steileren Abfall des Absorptionskoeffizienten auf der violetten Seite der Linie aufweisen als auf der roten Seite. Dasselbe gilt für die *D*-Linien des Natriums**, die jedenfalls schon bei einem Stickstoffdruck von 500 mm Hg merklich nach Rot hin unsymmetrisch sind***. Dies Verhalten schien darauf hinzuweisen, daß neben der Stoßdämpfung noch der Starkeffekt wirksam war. Dieser ist bei den Hauptserienlinien der Alkalien dem Quadrat der Feldstärke proportional und äußert sich in einer Rotverschiebung bei den Linien $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$ und einer Rotverschiebung mit gleichzeitiger Aufspaltung in eine unpolarisierte und eine senkrecht zum Felde polarisierte Komponente bei den Linien $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$. Eine Verbreiterung durch Starkeffekt würde also bei diesen Linien eine Unsymmetrie nach Rot ergeben. Die Untersuchungen von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker**** an der Hg-Linie 2536,7 Å.-E. sowie von Füchtbauer und Meier† an den *D*-Linien lieferten jedoch Ergebnisse, die eindeutig zeigen, daß der Starkeffekt für die Erklärung dieser Abweichung von dem aus der Stoßdämpfung folgenden Intensitätsverlauf nicht herangezogen werden kann. Die dort mitgeteilten Messungen mit verschiedenen verbreiternden Gasen (H_2, CO, CO_2, H_2O, N_2, O_2, Ar bei der Hg-Linie sowie H_2, N_2, Ar bei den *D*-Linien) zeigen, daß nicht nur der Sinn der Unsymmetrie — bei H_2 schwach nach Violett, bei allen anderen Gasen nach Rot — vom verbreiternden Gas abhängt, sondern daß auch die Größe der Unsymmetrie bei verschiedenen Gasen sich nicht so

---

* Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Chr. Füchtbauer und H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921; H. Bartels, Ann. d. Phys. **65**, 143, 1921.

** Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913.

*** R. Minkowski, Phys. ZS. **23**, 69, 1922.

**** Chr. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **21**, 694, 1929; **23**, 73, 1922; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

† Chr. Füchtbauer und Herm. Meier, Phys. ZS. **27**, 853, 1926.

verhält, wie der Starkeffekt als Ursache dieser Unsymmetrie es erwarten ließe. Z. B. ist bei gleichem Druck die Unsymmetrie bei Wasserdampf, dessen Moleküle ein starkes elektrisches Dipolmoment besitzen, kleiner als bei dem Edelgas Argon.

Eine Erklärung der Unsymmetrie scheint nun durch eine Klasse von Elementarprozessen möglich zu sein, deren Auftreten Oldenberg*, ausgehend von Überlegungen von Franck und Blackett** über das Zustandekommen des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums, vermutet und nachgewiesen hat. Er konnte zeigen, daß ein angeregtes Hg-Atom im $^3P_1$-Zustand bei Zusammenstößen mit He-Atomen eine von der Resonanzlinie $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$ verschiedene Frequenz ausstrahlen kann, wobei entweder kinetische Energie des Stoßes unter Ausstrahlung einer größeren Frequenz aufgenommen oder unter Ausstrahlung einer kleineren an die Stoßteilnehmer abgegeben wird. Infolge dieser Prozesse tritt zu beiden Seiten der Resonanzlinie ein kontinuierliches Spektrum auf, dessen Nachweis bei Zusatz von He mit einem Druck von 760 mm geführt werden konnte. Bei Ar und Kr liegen zwar infolge des Auftretens eines Bandenspektrums, das Quecksilber-Edelgasmolekülen zuzuordnen ist, kompliziertere Verhältnisse vor, es kann aber als sicher gelten, daß auch hier ein analoges kontinuierliches Spektrum auftritt. In den von Oldenberg untersuchten Fällen erstreckt sich das kontinuierliche Spektrum weiter nach Rot als nach Violett, und zwar wächst diese Unsymmetrie anscheinend mit steigendem Molekulargewicht des Edelgases.

Es liegt nun nahe, die Umkehrung der von Oldenberg in Emission nachgewiesenen Elementarprozesse zur Erklärung der Unsymmetrie druckverbreiterter Absorptionslinien heranzuziehen. Dabei handelt es sich also um folgende Prozesse:

1. Ein Atom, das Licht der Schwingungszahl ν_0 absorbieren kann, absorbiert Strahlung mit der Frequenz $\nu' < \nu_0$ und nimmt gleichzeitig kinetische Energie eines Stoßes auf, so daß

$$h\nu' + E_{\text{kin}} = h\nu_0$$

ist.

2. Ein Atom absorbiert Strahlung mit der Frequenz $\nu'' > \nu_0$ und gibt gleichzeitig kinetische Energie ab, so daß

$$h\nu'' - E_{\text{kin}} = h\nu_0$$

ist.

---

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928.

** P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925. Siehe auch Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 254. Berlin 1926.

Zur Beantwortung der Frage, ob durch derartige Prozesse die Unsymmetrie erklärt werden kann, erschien es zweckmäßig, die Druckverbreiterung bei kleinen Drucken zu untersuchen, da nicht erwartet werden kann, bei hohen Drucken übersichtliche Resultate zu erhalten. Weiter war es notwendig, den Druck des absorbierenden Dampfes so klein zu wählen, daß der Kopplungseffekt noch keine Rolle spielen kann. Die Schwierigkeiten, die sich unter diesen Bedingungen ergeben, sind dieselben, die sich der Messung der natürlichen Breite in den Weg stellen; vor allem ist die durch den Dopplereffekt erzeugte Halbweite des Absorptionskoeffizienten nicht klein gegenüber der durch die Stoßdämpfung hervorgerufenen. Es war also notwendig, dieselbe experimentelle Anordnung zu wählen, die die Messung der natürlichen Breite ermöglicht hat*. Die Untersuchungen wurden mit der seinerzeit ausführlich beschriebenen Apparatur ausgeführt. Mit Absorptionsröhren von 1 m Länge wurde der Intensitätsverlauf in Spektralbereichen auf beiden Seiten der Linien gemessen, die von der Linienmitte so weit entfernt waren, daß der Dopplereffekt keinen Einfluß mehr hat. Gleichzeitig war stets $\mu \gg \gamma$, so daß in dem untersuchten Bereich

$$n\varkappa = \frac{\pi \varepsilon^2 N f \gamma}{2 \omega_0 \mu^2} = \frac{\text{const}}{\mu^2}. \tag{2}$$

war. Das Verhältnis der durchgelassenen Intensität J zur einfallenden J_0 ist gegeben durch

$$i = \frac{J}{J_0} = e^{-\frac{4\pi n \varkappa l}{\lambda}}, \tag{3}$$

wenn l die Schichtlänge bedeutet. Die Messungen wurden bisher an den D-Linien des Natriums bei Verbreiterung durch Helium, Neon, Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Äthan und Propan ausgeführt.

Herkunft der Gase: He (mit 0,5 % Ne) und Ne (mit 1 % He) von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen**.

Ar spektralrein von der Chemischen Fabrik Griesheim Elektron.

H_2 wurde aus einer Bombe entnommen und durch ein elektrisch geheiztes Palladiumröhrchen eingelassen.

N_2 wurde durch Zersetzung von NaN_3 im Hochvakuum erhalten.

CH_4, C_2H_6, C_3H_8 wurden in Anlehnung an das von Houben*** angegebene Verfahren durch Zersetzung der Alkylmagnesiumhalogenide durch

---

* R. Minkowski, ZS. f. Phys. **36**, 839, 1926.

** Für die kostenlose Überlassung der Gase sei auch hier bestens gedankt.

*** J. Houben, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3019, 1905. Herrn Prof. Schlubach und Herrn Dr. Schröter bin ich für Rat und Hilfe bei der Herstellung der Kohlenwasserstoffe zu Dank verpflichtet.

NH_4Cl in Diamyläther im Hochvakuum hergestellt. Reste der Alkylhalogenid- und die Diamylätherdämpfe wurden durch Ausfrieren beseitigt.

Alle Gase wurden, bevor sie in das Absorptionsrohr eingelassen wurden, mit flüssigem Natrium und Natriumdampf bei etwa 350° C gewaschen, um alle Spuren von Verunreinigungen zu beseitigen, die mit Natrium reagieren können.

Die Versuche ergaben in Übereinstimmung mit dem Befund Füchtbauer und Meier bei hohem Druck des verbreiternden Gases, daß, ebenso wie das bei der Hg-Linie 2536,7 Å.-E. der Fall ist, der Intensitätsverlauf in den druckverbreiterten *D*-Linien vom verbreiternden Gas abhängt. Um die Wirkung verschiedener Gase leicht vergleichen zu können, kann man so vorgehen, daß man (siehe Fig. 1) bei verschiedenen Intensitäten die Punkte (1), (2), ... mißt, welche die Linien in der Höhe dieser Intensitäten

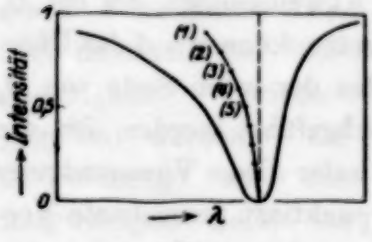


Fig. 1

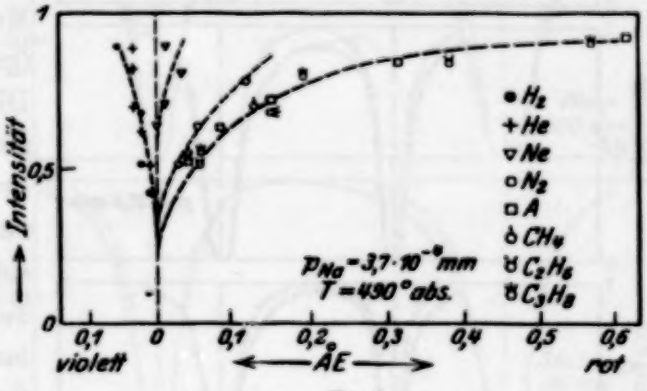


Fig. 2

halbieren. Verbindet man diese Punkte, so erhält man die ausgezogene Kurve, die bei unsymmetrischen Linien von der Lage der unverbreiterten Linie, die als gestrichelte Gerade eingezeichnet ist, abweicht. Vergleicht man nun verschiedene Gase bei gleichen Gasdrucken und konstant gehaltenem Na-Druck, indem man die so erhaltenen Kurven in einer Figur zusammenfaßt, so erhält man stets ein Bild wie es in Fig. 2 für einen Gasdruck von 93 mm und einen Na-Druck von $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ mm wiedergegeben ist. H_2 und He geben eine schwache Unsymmetrie nach Violett, Ne schwache, N_2 stärkere, Ar und die Kohlenwasserstoffe noch stärkere Unsymmetrien nach Rot. Die zur Verfügung stehenden Gasmengen waren nicht ausreichend, um den Gasdruck so zu erhöhen, daß eine Entscheidung darüber möglich war, wie H_2 und He sowie Ar und die Kohlenwasserstoffe sich unterscheiden.

Betrachtet man nun weiter die Wirkung zunächst eines stark unsymmetrisch nach Rot verbreiternden Gases, wie z. B. Argon, bei ver-

schiedenen Drucken, so erhält man Resultute wie sie in Fig. 3 für einen Na-Druck von $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ mm und Argondrucke von 2,8; 8,0; 15,6; 60; 86 mm wiedergegeben sind. Die ausgezogenen Kurven geben den gemessenen Intensitätsverlauf (Punkte) wieder. Mit wachsendem Gasdruck tritt eine immer stärker werdende Unsymmetrie auf. Versucht man nun den beobachteten Verlauf durch geeignete Wahl der Konstanten in (2) wiederzugeben, so zeigt sich, daß dies auf der violetten Seite der Linien innerhalb der Meßgenauigkeit möglich ist (gestrichelte Kurve und Kreuze). Die Abweichungen, die bei D_1 auftreten, können auf das Übergreifen der roten Seite von D_2 zurückgeführt werden, für die sich unter dieser Voraussetzung der punktiert gezeichnete Verlauf ergibt. Auf der roten Seite der Linien kann der Verlauf durch (2) dagegen nicht wiedergegeben werden, wie z. B. aus der strichpunktierten Kurve bei $p = 60$ mm zu ersehen ist, die einen nach (2) und (3) berechneten Verlauf zeigt, der bei der Intensität 0,5 mit der beobachteten Kurve zur Deckung gebracht ist. Nur bei dem kleinsten Druck von 2,8 mm sind die Abweichungen von der Größenordnung der Meßfehler, so daß hier praktisch beobachteter und berechneter Verlauf im ganzen Bereich übereinstimmen.

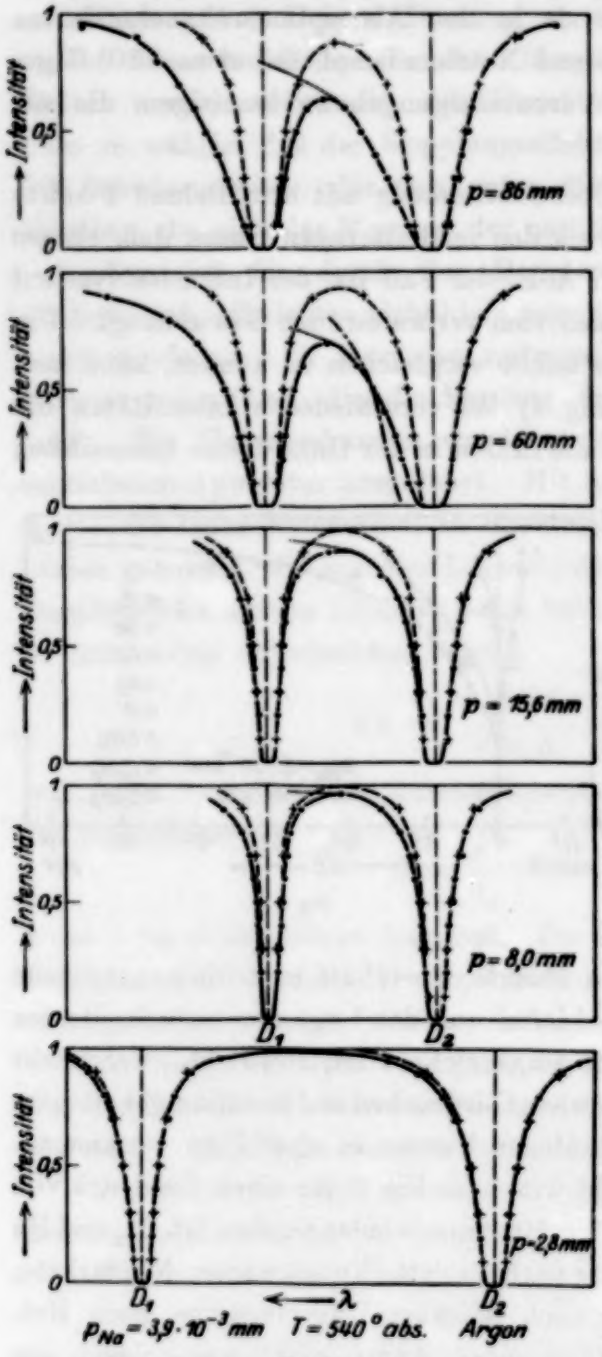


Fig 3.

Vergleicht man schließlich den Intensitätsverlauf bei verschiedenen Gasen, so ergibt sich folgendes Bild (siehe Fig. 4). Bei H_2 und He ist

es bei Drucken, bei denen die Unsymmetrie nach Violett meßbare Größe erreicht hat, weder auf der roten noch auf der violetten Seite der Linien möglich, den beobachteten Verlauf (ausgezogene Kurve) durch einen nach (2) und (3) berechneten (gestrichelte Kurve) wiederzugeben. Die Abweichung ist auf der violetten Seite größer als auf der roten. Bei Ne gilt das gleiche, jedoch ist die Abweichung des beobachteten Verlaufs von einem berechneten auf der langwelligen Seite größer. Bei Stickstoff, Argon nnd den Kohlenwasserstoffen kann der Verlauf auf der kurzwelligen Seite bei passender Wahl von γ durch einen berechneten Verlauf innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergegeben werden; die Abweichung auf der langwelligen Seite ist bei N_2 kleiner als bei Ar und den Kohlenwasserstoffen. Ob bei genügender Erhöhung des Druckes auch auf der kurzwelligen Seite bei diesen Gasen Abweichungen auftreten, kann auf Grund der vorliegenden Versuche nicht entschieden werden. Entsprechende Messungen, für die eine kürzere Schichtlänge zweckmäßiger ist, um das Überdecken von D_1 und D_2 in dem Bereich zwischen den Linien zu vermeiden, sind in Vorbereitung. Im Hinblick auf die Resultate von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker an der Hg-Linie 2536,7 Å.-E., ist das Auftreten von Abweichungen auch auf der violetten Seite zu erwarten; der dort bei Drucken zwischen 10 und 50 Atm. erhaltene Verlauf des Absorptionskoeffizienten läßt sich

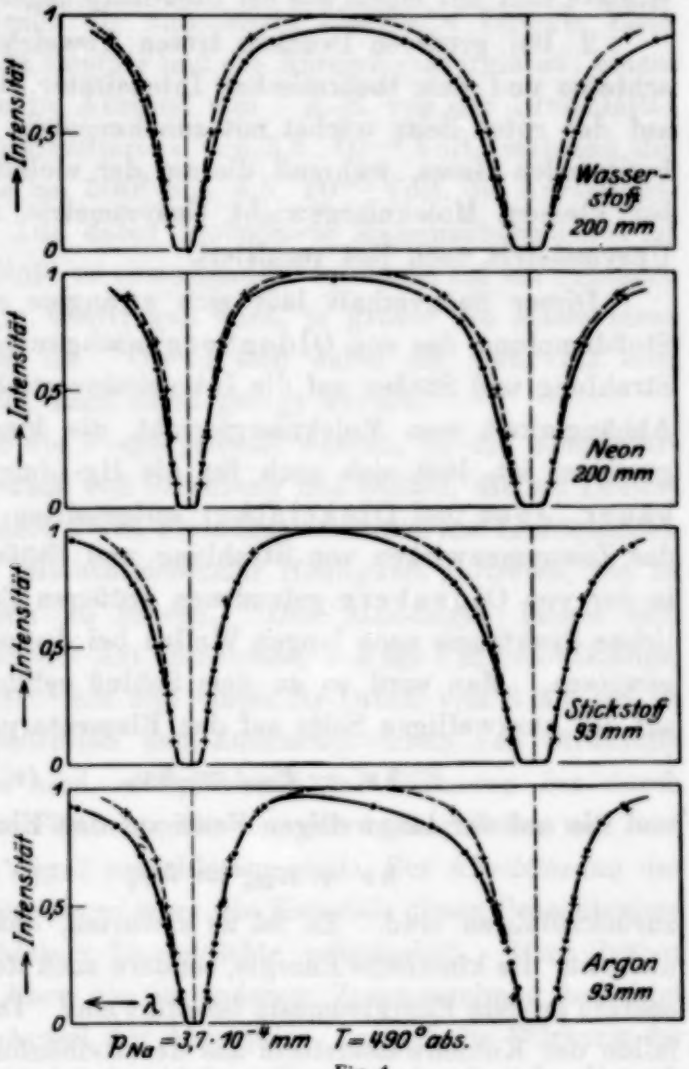


Fig. 4.

im ganzen Bereich nicht mit einem aus (1) berechneten zur Deckung bringen.

Im ganzen läßt sich nun folgendes Verhalten des Intensitätsverlaufs druckverbreiterter Spektrallinien feststellen:

1. Bei kleinen Drucken des verbreiternden Gases stimmt der Intensitätsverlauf mit einem aus der Stoßdämpfungstheorie berechneten überein.

2. Bei größeren Drucken treten Abweichungen zwischen dem beobachteten und dem theoretischen Intensitätsverlauf auf. Die Abweichung auf der roten Seite wächst mit zunehmendem Molekulargewicht des verbreiternden Gases, während die auf der violetten Seite abnimmt, so daß bei kleinem Molekulargewicht Unsymmetrie nach Violett, bei großem Unsymmetrie nach Rot resultiert.

Dieser Sachverhalt läßt sich zwanglos so deuten, daß neben der Stoßdämpfung das von Oldenberg nachgewiesene Zusammenwirken von Strahlung und Stößen auf die Intensitätsverteilung von Einfluß ist. Die Abhängigkeit vom Molekulargewicht, die hier für die *D*-Linien nachgewiesen ist, läßt sich auch für die Hg-Linie 2536,7 dem von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker mitgeteilten Material entnehmen. Für das Zusammenwirken von Strahlung und Stößen ist Massenabhängigkeit in der von Oldenberg gefundenen größeren Erstreckung des kontinuierlichen Spektrums nach langen Wellen bei den schwereren Edelgasen nachgewiesen. Man wird so zu dem Schluß geführt, daß die Abweichungen auf der kurzwelligen Seite auf den Elementarprozeß

$$h\nu'' - E_{\text{kin}} = h\nu_0 \qquad (\nu'' > \nu_0)$$

und die auf der langwelligen Seite auf den Elementarprozeß

$$h\nu' + E_{\text{kin}} = h\nu_0 \qquad (\nu' < \nu_0)$$

zurückzuführen sind. Es ist zu erwarten, daß bei mehratomigen Gasen nicht nur die kinetische Energie, sondern auch Rotations- und Schwingungsenergie an dem Energieumsatz beteiligt sind. Dadurch könnte das Herausfallen der Kohlenwasserstoffe aus der Reihenfolge der Molekulargewichte verständlich erscheinen. Bei diesen Gasen sind übrigens schon Schwingungen angeregt, wie aus dem merklichen Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärme bei Zimmertemperatur hervorgeht. Dieser beträgt bei CH_4 0,13, bei C_2H_6 0,30 % pro Grad. Daß bei H_2 die Unsymmetrie nach Violett nicht stärker ist als bei He, bei N_2 die Unsymmetrie nach Rot der bei Ar näher steht als der bei Ne, könnte vielleicht auch schon als Zeichen eines andersartigen Energieumsatzes bei mehratomigen Gasen als bei den einatomigen Edelgasen angesehen werden. Die Massen-

abhängigkeit der Energieübertragung erscheint bei Stoßprozessen an sich plausibel, sie läßt sich aber, sobald es sich wie hier um unelastische Stöße handelt, nicht aus Energie- und Impulssatz allein herleiten, die nur zu der Aussage führen können, daß z. B. der in Anregungsenergie umgewandelte Teil der kinetischen Energie höchstens gleich der gesamten kinetischen Energie sein kann. Hier handelt es sich jedenfalls hauptsächlich um Stöße, bei denen die umgesetzte kinetische Energie klein gegen die gesamte kinetische Energie und die Anregungsenergie ist; einem Prozeß, der zur Absorption im Abstand von 1 Å.-E. von der Linienmitte führt, entspricht eine Energiedifferenz von $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ Volt, während die mittlere kinetische Energie bei 500° abs. $4{,}8 \cdot 10^{-2}$ Volt, die Anregungsenergie 2,1 Volt beträgt. Die dabei beobachtete Massenabhängigkeit ist analog der für elastische Stöße zu erwartenden, bei denen auf ein ruhendes Atom um so mehr Energie übertragen wird, je größer die Masse eines stoßenden bewegten Atoms ist. Ob es sich dabei um mehr als eine äußerliche Analogie handelt, kann nicht gesagt werden.

Schließlich muß noch die Frage gestellt werden, ob die Elementarprozesse des Zusammenwirkens von Strahlung und Stößen, die als Dreierstöße zwischen absorbierendem Atom, Fremdgasmolekülen und Lichtquanten aufgefaßt werden können, mit hinreichender Häufigkeit auftreten, um zu beobachtbaren Absorptionen zu führen. Den Messungen lassen sich zunächst nur Feststellungen der Art entnehmen, daß bei 1 m Schichtlänge, einem Na-Druck von $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ mm und einem Ar-Druck von 8 mm bei D_2 etwa 17 % der Gesamtabsorption dem Zusammenwirken von Strahlung und Stößen zuzuschreiben sind, entsprechend der Differenz der durch Planimetrieren bestimmten Flächen, die von der beobachteten und von der berechneten Kurve in Fig. 2 umschlossen sind. Zur Abschätzung der Häufigkeit des Elementarprozesses wäre die Kenntnis dieses Prozentsatzes bei praktisch unendlich kleiner Dampfdichte erforderlich. Nach bisher vorliegenden Messungen, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird, scheint der Anteil der Absorption, der auf die Wirkung der Stoßprozesse zurückzuführen ist, bei kleinen Fremdgasdrucken der Dampfdichte proportional zu sein. Dagegen ist die durch reine Stoßdämpfung bei der hier benutzten Dampfdichte hervorgerufene Gesamtabsorption *

$$A = \sqrt{\frac{4\pi^2 \varepsilon^2 N f \gamma l}{m c}},$$

* R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913; R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 765, 1914.

während sie bei kleiner Dampfdichte durch

$$A = \frac{2\pi^2 \varepsilon^2 N f l}{m c}$$

gegeben ist. Berechnet man danach den Anteil der Stoßdämpfung für hinreichend kleine Dampfdichte, und reduziert den Anteil des Zusammenwirkens von Strahlung und Stößen proportional der Dampfdichte, so wird der gesuchte Prozentsatz bei unendlich kleiner Dichte $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ %. Nimmt man jetzt an, daß Absorption unter Energieübertragung zwischen Na- und A-Atomen stattfindet, wenn die Atome sich in einer kleineren Entfernung als σ voneinander befinden, so ist, wenn mit v die mittlere Relativgeschwindigkeit der beiden Atome bezeichnet wird, σ/v die Zeit, während der Absorption bei einem Stoß stattfinden kann. Durch Multiplikation dieser Zeit mit der Stoßzahl

$$Z = \pi \sqrt{2}\, n \sigma^2 v$$

(n Anzahl der Ar-Atome pro Kubikzentimeter) ergibt sich der Bruchteil der Zeit, während dessen Absorption mit Energieübertragung durch ein Atom stattfinden kann, d. h. aber auch der Bruchteil r der Atome, die bei solchen Prozessen Licht absorbieren. Dieser wird also

$$r = \pi \sqrt{2}\, n \sigma^2.$$

Unter den genannten Bedingungen war $r = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$. Daraus ergibt sich der Stoßdurchmesser $\sigma = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm. Bei den anderen untersuchten Gasen ergeben sich Werte der gleichen Größenordnung. Daß diese Werte von der Größenordnung der gaskinetischen sind, kann als Beweis dafür angesehen werden, daß die hier vorgeschlagene Deutung der Unsymmetrie mit der Größe der beobachteten Effekte nicht im Widerspruch steht*. Weitergehende Schlüsse aus den Werten der Stoßradien erscheinen mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Extrapolation für unendlich kleine Dampfdichte noch nicht zulässig.

Das Zusammenwirken von Strahlung und Stößen könnte auch bei der Druckverschiebung der Spektrallinien eine Rolle spielen. Aus den Beobachtungen von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker an der Hg-Linie 2536,7 Å.-E. geht hervor, daß dort die Verschiebung der Dichte des zugesetzten Gases proportional ist, und daß sich nach steigender Größe der erzeugten Verschiebung die untersuchten Gase in die Reihenfolge H_2, H_2O, CO_2, O_2, N_2, Ar ordnen. Beide Tatsachen bereiten der Erklärung

* Ohne Reduktion auf unendlich kleine Dampfdichte ergäbe sich $\sigma = 6 \cdot 10^{-7}$. Selbst dieser sicher zu große Wert, der eine obere Grenze bedeutet, liegt noch durchaus im Bereich der optischen Stoßradien.

durch Starkeffekt allein Schwierigkeiten. Bei den dort benutzten hohen Drucken von 10 bis 50 Atm. ist zu erwarten, daß schon ein erheblicher Prozentsatz aller Absorptionsprozesse unter gleichzeitiger Übertragung von Energie beim Stoß stattfindet. Dadurch kann offenbar eine Verschiebung des Absorptionsmaximums hervorgerufen werden, die aber jedenfalls nicht allein zur Erklärung der Druckverschiebung herangezogen werden darf, wie die immer noch beträchtliche Rotverschiebung durch den schwach nach Violett unsymmetrisch verbreiternden Wasserstoff zeigt. Dies Verhalten der Druckverschiebung läßt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß auch bei der Druckverbreiterung bei hohen Drucken noch weitere unerkannte Wirkungen von Bedeutung sind.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, März 1929.

Über den äußeren lichtelektrischen Effekt der Silberhalogenide und des Silbersulfids.

Von **F. Krüger** und **A. Ball** in Greifswald.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1929.)

Es wurde der äußere lichtelektrische Effekt an Chlor-, Brom-, Jodsilber und an Silbersulfid in der Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung gemessen und mit dem inneren lichtelektrischen Effekt und dem photochemischen Effekt in Beziehung gesetzt.

Der Mechanismus der Schwärzung der Silberhalogenide scheint nach der quantitativen Seite durch die Untersuchungen von J. Eggert und W. Noddack* im wesentlichen geklärt zu sein, daß nämlich diese Reaktion dem photochemischen Äquivalentgesetz von Einstein gehorcht, d. h. daß für je ein absorbiertes Strahlungsquant ein Silberatom in Freiheit gesetzt wird. Daß bei diesem Vorgang metallisches kristallinisches Silber entsteht (unter gleichzeitigem Freiwerden der Halogene), ist von W. Ehlers und P. P. Koch** und von P. P. Koch und H. Vogler*** durch röntgenographische Messungen sichergestellt worden.

Über den der chemischen Reaktion vorausgehenden Vorgang der Auslösung oder Verschiebung eines Elektrons und die hierbei vom Licht geleistete Arbeit können Aussagen gemacht werden durch Untersuchungen über den photoelektrischen Effekt und seine Abhängigkeit von der roten Grenzwellenlänge des einfallenden Lichtes, bei dem der Effekt einsetzt. Klarere Schlüsse als die Wellenlängenabhängigkeit des photochemischen Effekts gestattet die Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der direkten elektrischen Effekte des inneren und des äußeren Photoeffekts. Bei den Silberhalogeniden sind beide bekannt. Schon Arrhenius**** hat gefunden, daß das Leitvermögen der Silberhalogenide durch Bestrahlung mit sichtbarem und besonders mit ultraviolettem Lichte erhöht wird, eine Beobachtung, die von C. Fritsch† und H. Scholl†† bestätigt

---

* J. Eggert und W. Noddack, ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; **21**, 264, 1924; Berl. Ber. 1923, S. 116.

** W. Ehlers und P. P. Koch, ZS. f. Phys. **3**, 169, 1920.

*** P. P. Koch und H. Vogler, Ann. d. Phys. **77**, 495, 1925.

**** Sv. Arrhenius, Wien. Ber. **96**, 831, 1887.

† C. Fritsch, Wied. Ann. **60**, 300, 1897.

†† H. Scholl, ebenda **68**, 149, 1898.

wurde; wir würden diesen Effekt heute als inneren photoelektrischen Effekt bezeichnen. Arrhenius konnte bereits innerhalb der Grenzen der damals möglichen Genauigkeit zeigen, daß die wirksamen Wellenlängen dieses Effekts mit denen der photochemischen zusammenfallen.

Es war zu erwarten, daß auch bei den Silberhalogeniden ein äußerer photoelektrischer Effekt existieren würde. Tatsächlich wurde ein solcher von G. C. Schmidt*, W. Wilson**, G. Reboul***, Chr. Riess****, G. A. L. Dima† und H. Allen†† nachgewiesen, aber nur im ultravioletten Strahlungsgebiet. Die Frage, ob ein solcher Effekt, wenn auch sehr viel kleiner, nicht doch auch für die sichtbare Strahlung vorhanden ist und dem inneren photoelektrischen Effekt parallel geht, blieb bisher unentschieden; sie kann nur mit äußerst empfindlichen Methoden der Messung des lichtelektrischen Effekts entschieden werden. Die Lösung dieser Aufgabe bezwecken die im folgenden wiedergegebenen Versuche.

Außer den Silberhalogeniden ist hier auch das Schwefelsilber untersucht worden, bei dem die Leitfähigkeitserhöhung des inneren photoelektrischen Effekts bis ins ultrarote Strahlungsgebiet reicht. Diese Substanz besitzt deshalb besonderes Interesse, weil S. E. Shephard††† neuerdings behauptet hat, daß minimale Mengen davon, die in der photographischen Platte immer vorhanden wären, die große Empfindlichkeit der Platten bedingten.

Nach Abschluß dieser Arbeit ist kürzlich über dasselbe Thema eine Abhandlung von F. C. Toy, H. A. Edgerton und J. O. C. Vick†††† erschienen, deren Methode jedoch den verschiedenen hier angewandten an Empfindlichkeit nicht gleichkommt und in der auch nicht die lichtelektrische Empfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge systematisch untersucht wird. Auf diese Arbeit wird unten näher eingegangen.

Der Zusammenhang zwischen dem äußeren und inneren photoelektrischen Effekt und der photochemischen Wirkung wird am Schlusse der Arbeit besprochen werden.

---

* G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898.
** W. Wilson, Ann. d. Phys. **23**, 107, 1907.
*** G. Reboul, Le Radium **9**, 155, 1912.
**** Chr. Riess, Phys. ZS. **12**, 480, 522, 1913.
† G. A. L. Dima, C. R. **156**, 1366; **157**, 590, 1913.
†† H. Allen, Photoelectricity 1925, S. 246.
††† S. E. Shephard, Phot. Journ. **65**, 380, 1925.
†††† F. C. Toy, H. A. Edgerton und J. O. C. Vick, Phil. Mag. **14**, 482, 1927.

I. Untersuchung der Silberhalogenide.

1. Herstellung der Versuchsplatten der Silberhalogenide.

A. Jodsilber. Die Versuchselektrode aus reinem Silber wurde zur Bereitung der Jodsilberplatte in ein Glasrohr gebracht, das an einem Ende verschmolzen war. Das andere Ende des Rohres wurde verschlossen durch einen Stopfen, durch den die Elektrode eingeführt war. Auf den Boden des Glasrohres wurde Jod getan und durch Erhitzen zum Verdampfen gebracht. Um eine schnellere Reaktion zwischen dem Silber und Jod herbeizuführen, wurde um den Träger der Silberelektrode eine Drehspule gelegt und dessen freies Ende mittels Gasflamme erhitzt, so daß die Elektrode stark erwärmt wurde. Es bildete sich auf der Platte eine dünne Jodsilberschicht, die nach dem Versuch durch Natriumthiosulfat abgelöst werden konnte. Die Zubereitung der Platte wie auch das Einbringen geschah bei rotem Licht.

B. Bromsilber. Die Bromsilberplatte wurde in einem ähnlichen Rohre hergestellt, in dem das Brom verdampft wurde. Das Erwärmen der Silberplatte geschah in derselben Weise.

C. Chlorsilber. In einem Glaskolben wurde nach der Gleichung $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$ Chlor entwickelt, das zur Trocknung durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure geführt und dann durch das Zubereitungsrohr geleitet wurde, in dem sich die Versuchsplatte befand.

2. Methode der direkten Elektrometermessung.

a) Versuchsanordnung. Die zunächst benutzte Versuchsanordnung war die einfache mittels eines sehr empfindlichen Quadrantelektrometers nach Dolezalek. Fig. 1 gibt die Anordnung wieder.

Hier bedeutet L die Strahlungsquelle, A eine Quarzlinse, F eine die Strahlen abschirmende Fallklappe, M einen Monochromator, S_1 den Eintrittspalt, S_2 den Austrittspalt, Z die Versuchszelle, E ein Quadrantelektrometer, W einen dazu parallel geschalteten hochohmigen Widerstand. Als Lichtquelle (L) wurde zunächst eine Goerz-UV-Lampe versucht, die, um Stromschwankungen zu vermeiden, aus der Handbatterie gespeist und mit 17,5 Amp. belastet wurde. Die Intensität dieser Lampe im Ultravioletten reichte jedoch, wie auch schon die Aufnahme der Intensitätskurve der Lampe erwarten ließ, nicht aus.

Eine Bogenlampe war wegen der Inkonstanz nicht brauchbar.

Es wurde daher für die vorzunehmenden Untersuchungen auf ein kontinuierliches Spektrum verzichtet und eine Quarzquecksilberlampe benutzt. Ihre Intensitätskurve (Fig. 2) wurde aufgenommen mittels Thermosäule und Galvanometer.

Wenn in der Kurve die einzelnen Hg-Linien im sichtbaren Gebiet nicht einzeln herauskommen, so liegt es daran, daß durch den Spektralapparat infolge zu großer Spaltbreiten die Linien nicht alle getrennt

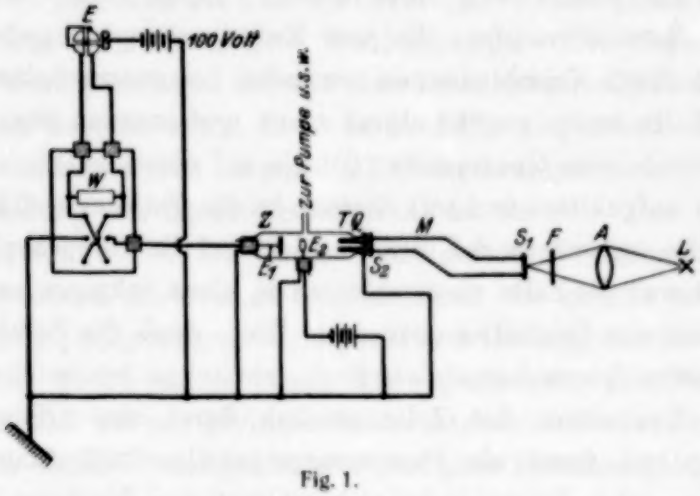


Fig. 1.

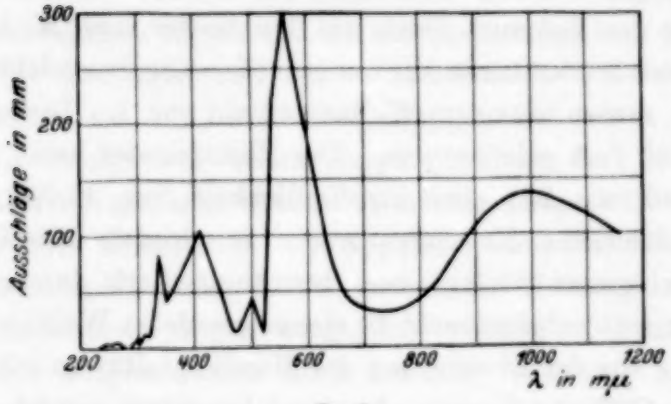


Fig. 2.

wurden; sie überlagern sich in den durch die Kurve gekennzeichneten Maxima. Bei geringeren Spaltbreiten wäre die Intensität durch den Apparat zu sehr geschwächt worden, so daß sie für die Messung nicht ausgereicht hätte.

Das Licht von der Hg-Lampe wurde durch eine Quarzlinse (A) von 11 cm Brennweite auf den Spalt S_1 des Zeiss-Monochromators* (M) geworfen, der für Strahlen in der Wellenlänge 0,15 bis 1,5 μ verwendbar

* F. Löwe, ZS. f. Instrkde. **27**, 271, 1907.

war. Die Skalentrommel des Monochromators wurde in bezug auf die Wellenlänge genau geeicht, im Ultravioletten auf photographischem Wege.

Die Zelle (Z) war, wie aus Fig. 1 ersichtlich, ein Glasrohr von 20 cm Länge und 5 cm Durchmesser, versehen mit einem Schliff. Die Elektrode E_1 hatte einen Durchmesser von 2,5 cm und bestand aus reinem Silber, so daß sie gleich als Versuchsplatte Verwendung finden konnte. Axial gegenüber war die ringförmige Elektrode E_2 aus Aluminium angebracht, die positiv aufgeladen wurde. Beide Elektroden lagerten in polierten Bernsteinstopfen, die von Erdungsringen umgeben waren, um Störungen durch Kriechladungen von außen her auszuschalten. Als Ganzes war die Zelle extra geerdet durch einen umfassenden Stanniolring. Als Fenster diente eine Quarzplatte (Q), die auf einem geerdeten Aluminiumtubus (T) aufgekittet und mit diesem in die Zelle eingeführt war. Der Tubus sollte verhindern, daß diffuses Licht auf die Versuchsplatte gelangte. Insgesamt war die Zelle eingeschlossen in einen schwarz ausgeschlagenen Kasten, der eine Dunkelkammer darstellte. Auch die Zuführungen durch diesen Kasten waren bernsteinisoliert, wie schon beschrieben.

Das Evakuieren der Zelle geschah durch eine Ölkapselpumpe als Vorpumpe und durch ein Pumpenaggregat Quecksilberdampfstrahl- und Diffusionspumpe. Es wurde bei einem Druck von 10^{-5} mm Hg gearbeitet. Zur Messung des Vakuums diente ein Manometer nach Mc Leod.

Als Elektrometer diente ein Bartelssches Quadrantelektrometer nach Dolezalek, dessen an einem Wollastondraht von 1 μ Dicke aufgehängte Nadel auf 100 Volt geladen war. Das Elektrometer besaß so bei einem Skalenabstand von 2 m eine Empfindlichkeit von 16000 Skalenteilen pro Volt. Sämtliche Leitungen waren in geerdete Messingrohre von 7,5 cm Durchmesser verlegt und bernsteinisoliert durchgeführt. Der Kommutator war untergebracht in einem geerdeten Weißblechkasten, um die Schaltung vor der Einwirkung der Handkapazität zu schützen, außerdem war der Griff des Kommutators noch besonders geerdet. Um Kriechladungen von der Apparatur fernzuhalten, standen zunächst die Tische und auf diesen die Apparate auf Bernsteinplatten, unter die geerdete Blechplatten gelegt waren. Alle Stromleitungen führten durch Bernsteinringe, die mittels Seide angehängt waren.

Es wurde zunächst versucht, durch Parallelschaltung eines hochohmigen Widerstandes W, wie in Fig. 1 gezeichnet, stationäre Ausschläge am Elektrometer zu messen. Als Widerstand diente ein platinbestäubter Bernsteinstab von $7 \cdot 10^{11}$ Ohm. Dies hatte jedoch den Nachteil, daß die Zeit bis zur Einstellung des stationären Ausschlages zu groß war, so daß

die Versuchsplatte nach einer Anzahl von Messungen während einer Reihe geschwärzt wurde und die Messungen nicht mehr einwandfrei waren. Es wurde daher die Messung der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers vorgezogen, und zwar wurde die Aufladung pro Sekunde in Skalenteilen gemessen. Um das Elektrometer schnell in die Ruhelage zurückzuführen, wurde am Kommutator eine Kurzschlußfeder mit Platinkontakten angebracht.

b) Messungen des lichtelektrischen Effekts der Silberhalogenide als Funktion der Wellenlänge. Die Versuchsplatte (E_1 in Fig. 1) wurde, nachdem sie, wie oben beschrieben, mit dem Halogensilber überzogen war, bei rotem Licht in die Zelle eingeführt. Zur Sicherung guten Kontaktes wurde sie auf den Durchführungsstab aufgeschraubt, der die Verbindung zur Elektrometerleitung herstellte. Das monochromatische Licht fiel durch das Quarzfenster auf die Versuchsplatte. Die hierdurch ausgelösten Elektronen wurden durch die positiv aufgeladene Gegenelektrode E_2 aufgefangen. Die positive Aufladung der Elektrode E_1 wurde mit dem Elektrometer gegen Erde gemessen. Die Vorversuche hatten gezeigt, daß mit nur geringen lichtelektrischen Strömen zu rechnen war. Es mußte daher besondere Sorgfalt auf gute Isolation gelegt werden. Vor jedem Versuche wurden die Isolationen und Durchführungen sorgfältig von Staubteilchen befreit und mit Alkohol abgerieben, die Leitungen geprüft, ob die Erdungen und der elektrostatische Schutz in Ordnung waren, um sicher zu sein, daß die Leitungen frei waren von Kriechladungen, die infolge der hohen Empfindlichkeit der Anordnung die Messung illusorisch gemacht hätten. Nachdem festgestellt war, daß das Elektrometer nach Einschalten der Apparatur ohne Belichtung der Versuchsplatte vollständig ruhig blieb, konnte die Messung unter Gewähr sauberer Versuchsbedingungen ausgeführt werden. Sekundäreffekte in der Zelle waren ausgeschlossen durch das hohe Vakuum.

Die Ergebnisse der Messungen an Jodsilber sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.
273	950	265	198	302	7
240	830	270	145	312	4,6
245	690	275	87	334	1,8
248	620	284	48	366	0,3
253	480	289	28	407	0,08
257	390	296	8		

In Fig. 3 sind diese Messungen graphisch wiedergegeben.
Die analogen Messungen für Bromsilber enthält Tabelle 2.

Tabelle 2.

Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.
237	450	257	180	289	23
240	400	265	125	296	6,8
245	320	270	92	302	5,0
248	280	275	51	312	3,2
253	220	284	30	334	0,6

Fig. 4 gibt die Messungen graphisch wieder.
Die Messungen an Chlorsilber enthält Tabelle 3.

Tabelle 3.

Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.
237	240	257	28	289	5
240	190	265	19	296	3
245	130	270	8	302	2
248	90	275	8	312	0,8
253	45	284	6		

Fig. 5 gibt hier Messungen in Chlorsilber graphisch wieder.

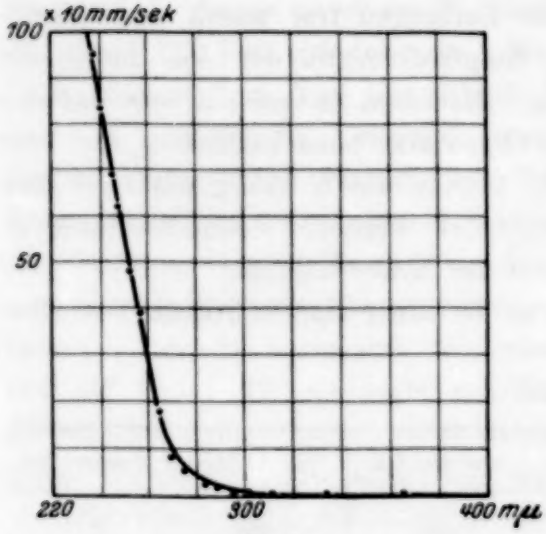


Fig. 3.

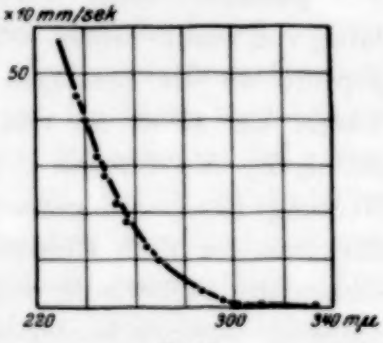


Fig. 4.

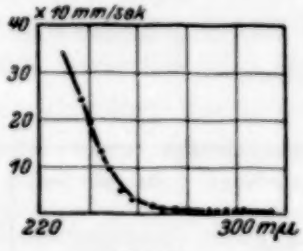


Fig. 5.

In den Kurven sind als Abszissen die Wellenlängen in mμ, als Ordinaten die Ausschläge in Millimetern pro Sekunde aufgetragen. Die Reproduktionsgenauigkeit betrug 0,5 bis 1 %.

In Fig. 6 sind die Kurven für die drei Halogenide vereinigt, um einen Vergleich zu ermöglichen.

Man ersieht daraus, daß mit steigendem Atomgewicht der Halogene ihre lichtelektrische Empfindlichkeit zunimmt und daß gleichzeitig die rote Grenze nach größeren Wellenlängen vorrückt. In Fig. 7 sind die unteren Kurvenäste von Fig. 6 zur besseren Übersicht noch einmal in vergrößertem Maßstabe gezeichnet. Die Kurvenpunkte bei 312 und 334 mμ vom Jodsilber sind mit den niedrigsten beobachteten Werten der Intensitätsmessungen der Hg-Lampe berechnet. Unter Annahme des Vorhandenseins des mittleren Fehlers fallen die angegebenen Punkte heraus, bleiben aber innerhalb der Fehlergrenze.

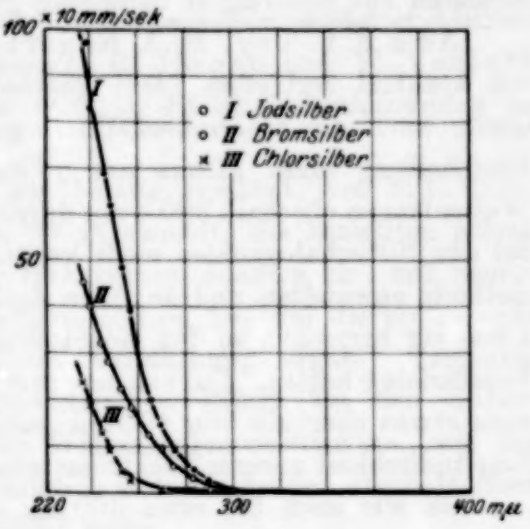


Fig. 6.

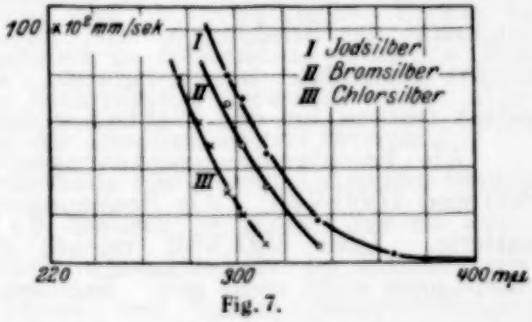


Fig. 7.

Diese Zahlen und Kurven zeigen deutlich, daß in der Reihenfolge der lichtelektrischen Empfindlichkeit dieser Silberhalogenide in abnehmender Stärke Jodsilber, Bromsilber, Chlorsilber einander folgen; so betragen die Empfindlichkeiten bei der Wellenlänge $\lambda = 312\,m\mu$ für Ag J 4,6, für Ag Br 3,2 und für Ag Cl 0,8. Eine scharfe Grenze der Wellenlänge, bei der der photoelektrische Effekt aufhört, ist nicht angebbar, da die Kurven offenbar asymptotisch zur Abszisse verlaufen. Jedenfalls konnte hier für Jodsilber noch ein Effekt bei $\lambda = 407\,m\mu$ gemessen werden. Die Kurven für Bromsilber und noch mehr die für Chlorsilber nähern sich schon bei kürzeren Wellenlängen stärker der Abszissenachse, reichen also nicht so weit ins sichtbare Gebiet.

Die hier konstatierte Reihenfolge in der photoelektrischen Empfindlichkeit der Silberhalogenide stimmt wenigstens qualitativ überein mit der von Dima* und vor allem in den sorgfältigen Messungen von

* G. A. L. Dima, l. c.

F. C. Toy, H. A. Edgerton und J. O. C. Vick* gefundenen, während früher G. C. Schmidt** eine für alle drei Halogenide ungefähr gleiche Empfindlichkeit gefunden und Allen*** sogar die Reihenfolge

$$AgBr > AgCl > AgJ$$

konstatiert hatte und Reboul****

$$AgBr > AgJ > AgCl.$$

Es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, daß die in diesen früheren Arbeiten mit unzerlegter Strahlung gemessenen Reihenfolgen falsch sind.

Auch F. C. Toy, H. A. Edgerton und J. O. C. Vick haben nicht mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet; sie benutzten als Strahlungsquelle auch die Quarzquecksilberbogenlampe. Sie konnten jedoch bei Einschaltung eines Filters aus „Vita"-Glas, welches nur Strahlen von Wellenlängen oberhalb 280,4 mμ durchläßt, keinen lichtelektrischen Effekt bei den Silberhalogeniden mehr konstatieren, obwohl sie eine Verstärkermethode anwandten und in ihren Zellen einen Sauerstoffdruck von etwa 1 mm Hg herrschte, so daß sie Stoßionisation und damit eine sehr große Verstärkung hatten. Da von uns mit spektral zerlegtem Licht ein Effekt noch etwas oberhalb von 400 mμ nachgewiesen werden konnte, muß die Empfindlichkeit unserer Elektrometeranordnung noch größer gewesen sein.

Da wir auch bei etwa 400 mμ einen noch deutlichen, wenn auch sehr kleinen photoelektrischen Effekt nachweisen konnten, versuchten wir diese Grenze noch weiter zu treiben, einmal durch Vergrößerung der Intensität der Strahlungsquelle, indem wir die Quecksilberbogenlampe stärker belasteten, ferner dadurch, daß höhere Spannungen an die Zelle gelegt wurden, um den Elektronen den Austritt zu erleichtern.

Als Beschleunigungsspannungen wurden angelegt 200, 400, 600, 800 und 1000 Volt. Als Spannungsquelle diente eine Hochspannungsbatterie. Über 600 Volt reichte die Isolierung der Elektrometerzuleitungen nicht mehr aus. Nachdem diese noch mit einem besonderen Erdungsring versehen waren, konnte das Elektrometer ruhig in seiner Nullstellung gehalten werden. In allen Fällen wurde nach Ingangsetzung des Versuches kein Ausschlag am Elektrometer beobachtet, d. h. der lichtelektrische Effekt im sichtbaren Gebiet oberhalb 407 mμ bei 435 und 546 mμ blieb aus.

---

* F. C. Toy, H. A. Edgerton und J. O. C. Vick, l. c.
** G. C. Schmidt, l. c.
*** H. Allen, l. c.
**** G. Reboul, l. c.

3. Verstärkermethoden.

Es sollte noch versucht werden, die Empfindlichkeit der Messung durch Anwendung einer Verstärkermethode zu steigern. Das von K. W. Hausser* angegebene Schaltungsschema, das er benutzt, um die Sättigungsströme in einer Ionisationskammer bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen zu messen, ist zwar sehr bequem, gibt aber, wie von Hausser selbst schon dargelegt, keine Steigerung der Empfindlichkeit über die eines empfindlichen Elektrometers hinaus. Der Versuch unter Benutzung einer Verstärkerröhre mit besonders durch Bernstein isolierter Gitterdurchführung, wie sie K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle** benutzten, bestätigte, daß die oben benutzte Elektrometeranordnung in der Tat empfindlicher war.

Eine ähnliche Schaltung ist, wie bereits erwähnt, von F. C. Toy, H. A. Edgerton und J. O. C. Vick*** angewandt. Sie benutzten jedoch keine aufs äußerste evakuierte Verstärkerröhre, sondern eine mit Sauerstoff von 1,8 bis 2,3 mm Druck gefüllte Röhre, bei der die eintretende Stoßionisation eine erheblich größere Verstärkung ergab. Trotzdem konnten diese Autoren den lichtelektrischen Effekt bei den Silberhalogeniden bis zu nicht so großen Wellenlängen nachweisen, wie das oben bei der Elektrometermethode möglich war; sie fanden oberhalb einer Wellenlänge von 280 mμ keinen Effekt mehr.

Es wurde dann versucht, nach den Vorschlägen von H. Rosenberg**** statt der direkten Messung der photoelektrischen Ströme im Anodenkreis eine Kompensationsmethode zu verwenden, wobei als Meßinstrument ein höchst empfindliches Elektrometer verwandt wurde. Aber auch damit wurde keine Steigerung der Empfindlichkeit erreicht.

Eine Erhöhung der Verstärkermethode zur Messung kleinster Ströme war R. Jaeger und H. Scheffers† dadurch gelungen, daß sie durch eine besondere Schaltung die statische Charakteristik der Röhre steiler gestalteten. Die Erhöhung der Strom- und Spannungsempfindlichkeit des Instrumentes wurde hier durch eine galvanische Rückkopplung erreicht, die daraus bestand, daß im Steuergitterstromkreis ein zweiter

---

* K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle, Wissenschaftliche Veröffentlichungen des Siemens-Konzerns, 2. Bd., 1922, S. 325.

** Für die freundliche Überlassung dieser Röhre sei auch an dieser Stelle Herrn Dr. W. Hausser der verbindlichste Dank ausgesprochen.

*** l. c.

**** H. Rosenberg, Die Naturwissensch. 9, 359, 1921.

† R. Jaeger und H. Scheffers, Wissenschaftliche Veröffentlichungen a. d. Siemens-Konzern 4, Heft 1, S. 233, 1925.

Widerstand so geschaltet war, daß über diesen gleichzeitig der Raumladestrom floß. Die Fig. 8 gibt diese Schaltung wieder.

Eine primäre Änderung der Steuergitterspannung bewirkt eine Beeinflussung im gleichen, günstigen Sinne durch eine Spannungsänderung am Widerstande R_3. Die Verfasser geben eine Stromempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-14}$ Amp. und die maximale Spannungsempfindlichkeit von 10^{-6} Volt an. Danach müßte also diese Anordnung die Empfindlichkeit der Elektrometerschaltung überschreiten.

Um die günstigsten Bedingungen für diese Versuchsanordnung herauszuarbeiten, wurde die Röhrencharakteristik aufgenommen und festgestellt,

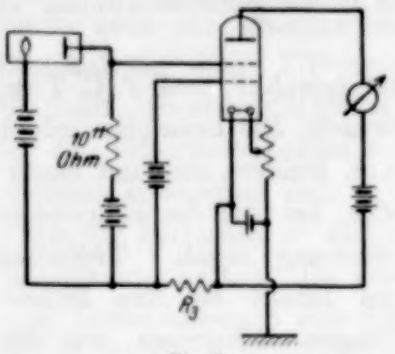


Fig. 8.

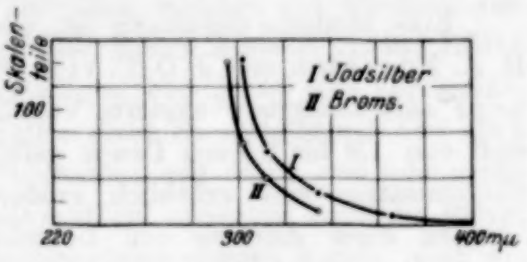


Fig. 9.

daß bei 6 Volt Anoden-, 2 Volt Gitter- und 2 Volt Heizspannung die größte Steilheit der Röhrencharakteristik zu erzielen war. Auch wurde die Abhängigkeit der Charakteristik von dem Widerstand geprüft. Die günstigsten Bedingungen waren gegeben bei einem Widerstand von 28000 Ohm. Die Änderungen von 1000 zu 1000 Ohm, besonders in der Gegend von 20000 Ohm, zeigten praktisch keine großen Unterschiede, bei 30000 Ohm floß kein Strom mehr. Die mit dieser Anordnung erhaltenen Messungen an Brom- und an Jodsilber geben die Tabellen 4 und 5 sowie die Kurven der Fig. 9 wieder.

Tabelle 4. Bromsilber.

Wellenlänge	Ausschlag am Galvanometer
296	28
302	9
312	4
334	1,2

Tabelle 5. Jodsilber.

Wellenlänge	Ausschlag am Galvanometer
302	14,2
312	6,3
334	2,8
366	0,8
407	0,1

Diese Messungen zeigen, daß auch mit Hilfe dieser Methode der lichtelektrische Effekt an den Silberhalogeniden sich nicht bis zu größeren

Wellenlängen verfolgen ließ als mit der direkten Elektrometermethode. Die hier erhaltenen Kurven stimmen mit denen nach jener Methode erhaltenen weitgehend überein und endigen auch für Jodsilber bei etwa 400.

Es wurde schließlich noch diese Schaltung von Jaeger, aber mit Kompensation unter Anwendung eines Elektrometers als Meßinstrument, versucht, eine Methode, die theoretisch die dreifache Empfindlichkeit geben sollte. Sie erwies sich als unausführbar, da das Elektrometer bei Kompensation des Ruhestromes Ausschläge bis zu 100 Skalenteilen nach beiden Seiten des Nullpunktes ergab, deren Ursache in der nicht absoluten Konstanz des Heizstromes zu suchen ist, denn es zeigte sich, daß schon eine Änderung der Heizspannung um $^1/_{1000}$ Volt sehr große Ausschläge des Elektrometers hervorrief.

II. Die lichtelektrische Empfindlichkeit des Silbersulfids.

S. B. Sheppard* hat es durch eingehende Versuche wahrscheinlich gemacht, daß die große Empfindlichkeit der photographischen Platten wesentlich auf die Anwesenheit von Spuren von Silbersulfid zurückzuführen ist, das sich in der Platte von selbst bildet. Schon aus diesem Grunde lag es nahe, auch die lichtelektrische Empfindlichkeit des Silbersulfids als Funktion der Wellenlänge zu bestimmen.

Nun hat S. Bidwell** gefunden, daß die Leitfähigkeit einer dünnen Schicht von Silbersulfid durch Bestrahlung mit Magnesium leicht erhöht wird. E. Mercadier und G. Chaperon*** konnten dann zeigen, daß sich dieser Effekt bei Einwirkung vor Strahlen aller Wellenlängen von Ultrarot bis Ultraviolett ergibt.

Es lag daher die Annahme nahe, daß der photoelektrische Effekt an Schwefelsilber sich jedenfalls bis zu größeren Wellenlängen erstrecken würde als bei den Silberhalogeniden. Um dies zu prüfen, wurde mit der in Fig. 1 dargestellten Anordnung die Untersuchung des lichtelektrischen Effekts am Schwefelsilber vorgenommen mit einer dazu präparierten Versuchsplatte. Die Elektrode E_1 (reines Silber) wurde mittels eines Siebes mit Schwefelblume bestreut und mittels der zu Anfang beschriebenen Heizvorrichtung erhitzt, so daß der überschüssige Schwefel abbrannte. Wir erhielten dadurch eine 0,5 bis 1,0 mm starke, grauglänzende kristallinische Schicht, die so weit abgenommen wurde, daß nur noch eine ganz

* S. B. Sheppard, Photogr. Journ. 1925, S. 380.
** S. Bidwell, Phil. Mag. (5) **20**, 178, 1885.
*** E. Mercadier und G. Chaperon, Journ. de phys. (2) **9**, 336, 1890.

dünne Schicht von Schwefelsilber übrigblieb, die als absolut rein anzusehen war. Die Versuchsergebnisse zeigen Tabelle 6 und Fig. 10.

Tabelle 6.

Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.	Wellenlänge	mm pro Sek.
237	3000	257	210	296	10
240	2300	265	130	312	6
245	1300	270	60	334	1
248	1200	284	50	366	0,8
253	500	289	30	407	0,3

Die Messungen zeigen, daß eine höhere lichtelektrische Empfindlichkeit beim Silbersulfid als bei den Halogensilbern vorhanden ist.

Oberhalb von 407 mμ konnte kein Effekt mehr festgestellt werden. Da aber der absolute Betrag der Messungen ungefähr dreimal so groß ist wie beim Jodsilber, ist anzunehmen, daß die langwellige Grenze weiter nach dem sichtbaren Gebiet vorgeschoben ist, daß ihr geringer Wert nur unserer Messung entgeht. Es ist aber wohl nicht anzunehmen, daß ein Effekt im ganzen sichtbaren Gebiet vorhanden ist, der mit der Leitfähigkeitserhöhung parallel geht.

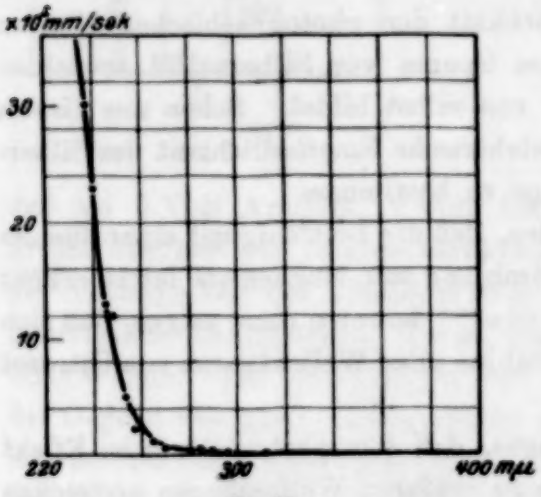


Fig. 10.

Die Versuche zeigen gute Übereinstimmung mit den Angaben von Toy, Edgerton und Vick, die besagen, daß die Empfindlichkeit des Silbersulfids enorm viel größer ist als die des Bromsilbers und ungefähr zwei- bis dreimal so groß wie die des Jodsilbers. Eine Untersuchung des Effekts bei spektraler Zerlegung des Lichtes ist von ihnen nicht vorgenommen worden.

III. Über den Zusammenhang zwischen dem photochemischen, dem inneren und dem äußeren lichtelektrischen Effekt an den Silberhalogeniden und dem Silbersulfid.

Die Einwirkung der Strahlung bei der Belichtung der Silberhalogenide läßt sich am einfachsten als innerer photoelektrischer Effekt betrachten, eine schon seit langem verwandte Auffassung. Danach wird durch die

Strahlung ein Elektron aus den Anionen des Kristallgitters herausgerissen, das in den Zwischenräumen des Gitters eine Weile frei bestehen bleibt und so die Leitfähigkeit des Silberhalogenids ergibt. Allmählich vereinigen sich dann die Elektronen mit den Silberionen, so daß neutrales, metallisches Silber entsteht und das Halogen frei wird. Daß diese Photolyse in quantitativer Hinsicht dem Äquivalentgesetz von Einstein entspricht, also für jedes absorbierte Lichtquant ein Silber- und ein Halogenatom frei wird, haben an Silberbromid-Gelatineschichten zuerst Eggert und Noddack*, dann an bindemittelfreiem Bromsilber für die Silberabscheidung H. Kieser** und für die Bromabscheidung E. Mutter*** gezeigt. K. Fajans**** hat an Hand jener Auffassung von dem Übergang des Elektrons vom Anion zum Kation die Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit an Bromsilber durch Ionenadsorption in einfacher Weise erklären können.

Das auslösende Energiequant muß also mindestens gleich der Ablösungsarbeit eines Elektrons vom Anion innerhalb des Gitterverbandes sein. Da die Absorption des Lichtes ausschließlich durch diesen Loslösungsvorgang bedingt erscheint, fällt der steile Anstieg der Absorptionskurve in den Silberhalogeniden mit der Grenzwellenlänge des inneren photoelektrischen Effekts zusammen. Schon Arrhenius† zeigte, daß die spektralen Absorptionskurven des Silberbromids und Silberchlorids Maxima lieferten, die ungefähr mit denjenigen der photochemischen Wirkung übereinstimmten. Die Spektralkurve des Jodsilbers konnte wegen der unzureichenden Empfindlichkeit der Präparate nicht bestimmt werden.

In einer nach Abschluß dieser Arbeit erschienenen Abhandlung von E. A. Kirillow†† ist nun die Spektralverteilung des inneren Photoeffekts in dünnkörnigen Schichten außer für Chlor- und Bromsilber auch für Jodsilber bestimmt. Obwohl bei diesen Messungen verschiedene Umstände, so die gefundene Tatsache, daß in Chlorsilber und stärker in Bromsilber unter Umständen auch eine Abnahme der Leitfähigkeit auftritt, darauf hindeuten, daß im Sinne der Darlegungen von B. Gudden und R. Pohl††† nicht immer der eigentliche Primäreffekt, sondern öfters

---

* J. Eggert und W. Noddack, ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; **21**, 264, 1924; **31**, 992, 1925; ZS. f. Elektrochem. **32**, 491, 1926.

** H. Kieser, ZS. f. wissensch. Photogr. **26**, 1, 1928.

*** E. Mutter, ebenda **26**, 193, 1929.

**** K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **28**, 499, 1922.

† Sv. Arrhenius, Wien. Ber. **96**, 831, 1887.

†† E. A. Kirillow, ZS. f. wissensch. Photogr. **26**, 235, 1929.

††† B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 156. Berlin, Springer, 1928.

auch Sekundäreffekte beobachtet wurden, geht doch aus ihnen die Parallelität des inneren photoelektrischen Effekts in bezug auf die Wellenlänge mit der photochemischen Wirkung hervor. So liegt nach Kirillow das Hauptmaximum des inneren lichtelektrischen Effekts in Chlorsilber bei 384 mμ, in Bromsilber bei 430 mμ und in Jodsilber bei 420 bis 432 mμ. Kirillow zeigt ferner, daß die Beleuchtung durch chemisch-aktive Strahlen im Gebiete der längeren Wellen die Entstehung sekundärer Maxima (Nebenmaxima) bewirkt, die für Chlorsilber zwischen 500 bis 510 mμ, für Bromsilber bei 572 mμ und bei Jodsilber bei 650 mμ liegen.

Wäre nun für den Austritt der ausgelösten Elektronen aus dem Kristallinnern in den Außenraum keine Arbeit mehr zu leisten, so müßte der äußere lichtelektrische Effekt bei denselben Wellenlängen verstärkt einsetzen wie der innere. Das trifft nun offenbar nicht zu, denn der äußere lichtelektrische Effekt beginnt erst bei nicht unerheblich kürzeren Wellenlängen als der innere. Bei dem fast asymptotischen Verlauf des äußeren Effekts ist eine bestimmte Wellenlänge, bei der er steil ansteigt, kaum anzugeben. Beobachtet wurde für Jodsilber noch ein Effekt bei 407 mμ, bei Bromsilber bei 332 mμ und bei Chlorsilber bei 312 mμ; doch lassen sich bestimmte Grenzwerte gar nicht angeben wegen des allmählichen Überganges in die Abszissenachse. Diese Differenz für die Grenzwellenlängen des inneren und äußeren photoelektrischen Effekts kann wohl nur so gedeutet werden, daß die Elektronen beim Übergang aus dem Kristallinnern in den Außenraum eine gewisse Übergangsarbeit leisten müssen. Ob diese Arbeit in der Überwindung anziehender Kräfte bzw. Grenzflächenpotentialdifferenzen oder in dem Durchqueren einer Gas- oder Feuchtigkeitshaut ihre Ursache hat, läßt sich vorläufig nicht sagen.

Bei Silbersulfid (Argentit) liegt die schroffe Zunahme der Absorption, also die Absorptionskante, bei etwa 1,3 μ. In Übereinstimmung damit fand Coblentz* ein Maximum des inneren lichtelektrischen Effekts bei Zimmertemperatur bei etwa 1,3 bis 1,4 μ. Ein äußerer photoelektrischer Effekt konnte dagegen hier nur bei 407 mμ nachgewiesen werden; hier muß also von den Elektronen offenbar eine recht beträchtliche Übergangsarbeit geleistet werden, entsprechend der Überwindung einer Potentialdifferenz von etwa 3,5 Volt.

Jedenfalls zeigen diese Messungen des äußeren lichtelektrischen Effekts, daß die primäre Auslösungsarbeit des Elektrons innerhalb des Kristalls im allgemeinen durch die Austrittsarbeit stark überdeckt wird,

* W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bureau of Stand. 1922, Nr. 446.

wenn nicht die Anregungsfrequenz sehr hoch und daher die Geschwindigkeit des ausgelösten Elektrons sehr groß ist. Die Austrittsarbeit ist mit der Oberflächenschicht nicht unerheblich veränderlich. Daher ist es recht schwer, wie F. C. Toy, H. E. Edgerton und J. O. C. Vick* zeigten, bei nach verschiedenen Methoden hergestellten Silberhalogenidschichten trotz aller Sorgfalt genau übereinstimmende Werte für die Größe des äußeren photoelektrischen Effekts zu erhalten.

Zusammenfassung.

Es wurde der äußere lichtelektrische Effekt der Silberhalogenide und des Silbersulfids als Funktion der Wellenlänge mit einer äußerst empfindlichen elektrometrischen Methode, ferner mit verschiedenen Verstärkeranordnungen gemessen. Die Grenzwellenlänge, bis zu der noch ein Effekt gemessen werden konnte, ergab sich für Jodsilber zu 407 mμ, für Bromsilber zu 332 mμ und für Chlorsilber zu 312 mμ; da die Kurven aber asymptotisch in die Abszissenachse einmünden, läßt sich eine scharfe Grenze nicht angeben. Das Maximum des von Kirillow und auch schon von Arrhenius gemessenen inneren photoelektrischen Effekts, das mit dem Maximum der photochemischen Wirkung zusammenfällt, liegt jedenfalls bei größeren Wellenlängen, für Chlorsilber bei 384 mμ, für Bromsilber bei 430 mμ und für Jodsilber bei 420 bis 432 mμ. Danach muß bei dem äußeren photoelektrischen Effekt das austretende Elektron in der Oberfläche eine gewisse Arbeit leisten gegen eine hemmende Oberflächenschicht oder eine in ihr vorhandene Potentialdifferenz. Das gilt vor allem auch für das Silbersulfid, bei dem die Absorptionskante im ultraroten Gebiet bei etwa 1,3 μ und das Maximum des inneren lichtelektrischen Effekts bei 1,3 bis 1,4 μ liegt, während ein äußerer photoelektrischer Effekt sich nur bis 407 mμ nachweisen ließ.

Der in der Arbeit benutzte Monochromator und die Thermosäule waren aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft beschafft, der auch hier der Dank ausgesprochen sei.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

---

* F. C. Toy, H. E. Edgerton und J. O. C. Vick, l. c.

Die Kausalität in der Quantenmechanik.

Von G. W. Kellner in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. März 1929.)

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß man die Quantenmechanik und das Kausalgesetz durchaus vereinigen kann, wenn man eine dem Wesen der Feldtheorie adäquate Interpretation der Quantenmechanik vornimmt.

§ 1. Es gibt im wesentlichen drei Möglichkeiten, sich ein Elektron vorzustellen, 1. als Singularität des Feldes*; 2. als starre Kugel mit konstanter Raum- oder Oberflächenladung, wie es in der Elektronentheorie aufgefaßt wird; 3. als ausgedehntes, unstarres Gebilde von einer Form und Größe, die durch das umgebende Feld bestimmt wird.

Die erste und letzte Möglichkeit entsprechen dem Wesen einer Feldtheorie. Bei der zweiten Möglichkeit dahingegen bleibt das Elektron ein dem Felde fremdes Gebilde, an dem dies Feld nur hin- und herschiebend angreifen kann.

Von einem stets definierten Ort und Impuls kann nur in den ersten beiden Fällen gesprochen werden. Im dritten Falle braucht das durchaus nicht der Fall zu sein, da das Elektron sowohl weit ausgedehnt als auch in seinen Teilen sehr verschieden schnell bewegt sein kann. Die Quantenmechanik in ihren beiden Deutungen ist ein Beispiel für die zweite und dritte Möglichkeit; ihre statistische Deutung geht von der Voraussetzung aus, daß Ort und Impuls zwar im Prinzip immer definiert, aber nicht gleichzeitig meßbar sind, ihre wellenmechanische Deutung behauptet, daß Ort und Impuls nicht einmal stets definiert sind.

Was die Frage nach der kausalen Determiniertheit der Bewegung des Elektrons angeht, so sieht man ohne weiteres, daß sie bei der ersten Möglichkeit vollkommen gewahrt sein muß. Denn eine Singularität des Feldes bedeutet im vierdimensionalen Falle, daß das Feld längs einer Linie von zeitartiger Richtung singulär wird. Damit aber ist Ort und Geschwindigkeit des Elektrons für alle Zeiten fest gegeben. Im Falle der Auffassung des Elektrons als starre Kugel von sehr kleiner, aber endlicher Ausdehnung hat die Anwendung kausal determinierter Gesetze zur Berechnung seiner Bewegung auf Schwierigkeiten geführt, die in einem Widerspruch zwischen der raum-zeitlichen und kausalen Beschreibungs-

* A. Einstein, Berl. Ber. 1927, S. 2 und 235.

weise beruhen*. In der statistischen Deutung der Quantenmechanik wurde auf das Kausalgesetz zugunsten der raum-zeitlichen Beschreibung verzichtet.

Die dritte Auffassungsform wurde zu Beginn der Entwicklung der Quantenmechanik von Schrödinger** vertreten. Es ergaben sich jedoch für sie Schwierigkeiten, welche vielleicht dadurch charakterisiert werden mögen: Es ist in der Idee möglich, den Ort eines Elektrons so genau zu bestimmen, daß Radien bis zu 10^{-12} cm und darunter erhalten werden (Gammastrahl-Mikroskop); es war unvorstellbar, daß ein im feldfreien Raum beliebig ausgedehntes Elektron durch die Messung so beeinflußt werden könnte, daß es plötzlich auf einen so engen Raum zusammengedrückt wird. Es scheint mir, daß alle Schwierigkeiten, mit denen die Deutung, die Schrödinger seiner Wellenfunktion gab, zu kämpfen hatte, im wesentlichen mit dieser Schwierigkeit identisch sind: Kann ein Elektron, das im feldfreien Raume nach dieser Deutung beliebig ausgedehnt sein müßte, bei der Messung seiner Lage als Punktladung erscheinen?

In der statistischen Deutung tritt diese Schwierigkeit nicht oder wenigstens nicht in solchem Maße auf. Man kann sich sehr wohl vorstellen, daß eine Wahrscheinlichkeitsfunktion, der ja nichts Materielles anhaftet, so beeinflußt wird, daß vor der Messung die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einer bestimmten Stelle des Raumes anzutreffen, überall gleich sei, während nach der Messung die ganze Wahrscheinlichkeitsdichte dort konzentriert ist, wo man das Elektron durch die Messung tatsächlich gefunden hat.

Wir werden im folgenden im einzelnen verfolgen, wie eine solche Messung vor sich geht, indem wir sie an einem Beispiel erläutern. Um aber die Absicht der Arbeit recht deutlich zu machen, wollen wir nochmals formulieren, was danach eine Ortsmessung überhaupt ist: Eine Ortsmessung bedeutet ein „Zusammenlaufen" der Wellenfunktion ψ, hervorgerufen durch ein zu diesem Zwecke erzeugtes äußeres elektromagnetisches Feld.

§ 2. Wir schreiben die Schrödingerschen Differentialgleichungen an:

$$\left(H - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi(xyzt) = 0 \tag{1}$$

$$\left(H + i\frac{\partial}{\partial t}\right)\bar{\psi}(xyzt) = 0 \tag{2}$$

$$\Delta V = 4\pi e\,\bar{\psi}\psi. \tag{3}$$

* N. Bohr, Naturwissenschaften **16**, 245, 1928; s. a. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 755, 1926 und **80**, 476, 1926.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Gleichungen noch nicht endgültig sind (von ihrer Nichtrelativität abgesehen!). Die Gleichungen (1) und (2) ohne (3) würden vernünftige Terme liefern; daß die drei oben angeschriebenen Gleichungen es nicht tun, ist bekannt*. Es scheint, daß der Ausweg aus diesem Dilemma durch die Weiterführung einer von Jordan und Klein** stammenden Theorie gefunden werden kann. In dieser Theorie werden die Wellenfunktionen $\overline{\psi}$ und ψ als nicht vertauschbare Matrizenfunktionen aufgefaßt. Geeignete Vertauschungsrelationen bewirken dann, daß die Eigenwerte der drei angeschriebenen Gleichungen wieder mit den alten Schrödingerschen Eigenwerten übereinstimmen, indem die Rückwirkung des Elektrons auf sich selbst beseitigt werden kann. Diese Auffassung der Wellenfunktion als Matrixgröße bringt eine Modifikation der folgenden Überlegungen mit sich. Ich möchte auf diese Modifikation in einer späteren Arbeit zurückkommen.

Der Anfangszustand, mit dem wir in die obigen Gleichungen eingehen, sei so bestimmt: Es seien innerhalb einer Kugel, deren Wand wohl für elektromagnetische Strahlung, nicht aber für Elektronen durchlässig sei, die also z. B. durch eine sehr hohe Potentialschwelle gebildet sein möge, Eigenschwingungen ψ_n mit solchen Koeffizienten angeregt, daß das zugehörige $\overline{\psi}\,\psi$ nur in der unmittelbaren Umgebung des Kugelmittelpunktes von Null verschieden und konstant, sonst aber gleich Null sei. Dieser Anfangszustand ist naturgemäß nicht stationär. Vermöge der Gleichungen (1) und (2) wird er sich ändern, und zwar in dem Sinne, daß das durch ihn beschriebene, in Fig. 1 dargestellte Elektron auseinanderläuft Ferner wird Strahlung ausgesandt werden, die man aus dem Strome [in unserem Falle aus Gl. (3)] berechnen kann; und es kann als Resultat einer im übrigen beliebig beschaffenen Elektrodynamik vorweggenommen werden, daß infolge dieser Strahlung die höheren Eigenschwingungen zugunsten der ersten abnehmen werden. Diese Strahlung tritt durch die Potentialwand nach außen.

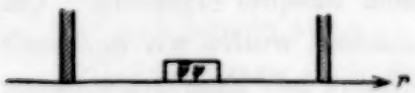


Fig. 1.

Wir machen nun ein Gedankenexperiment, indem wir eine Koordinatentransformation ausführen, die sowohl in der Galilei- also auch in der Lorentzgruppe enthalten ist: Wir drehen die Richtung der Zeitachse um, d. h. wir ersetzen in den Gleichungen (1), (2) und (3) in einem be-

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.
** P. Jordan und O. Klein, ZS. f. Phys. **45**, 751, 1927.

stimmten Augenblick, der von $t = 0$ verschieden ist, t durch $-t$. Dann lauten diese Gleichungen

$$\left(H + i\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi(xyz, -t) = 0 \tag{4}$$

$$\left(H - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\bar{\psi}(xyz, -t) = 0 \tag{5}$$

$$\Delta V = 4\pi e\,\bar{\psi}(-t)\,\psi(-t). \tag{6}$$

Man ersieht aus diesen Gleichungen, daß eine Umkehrung der Zeitrichtung nichts anderes bewirkt, als eine Vertauschung von ψ mit $\bar{\psi}$; denn in der Tat genügt nun ψ derjenigen Gleichung, der vordem $\bar{\psi}$ genügte, und umgekehrt. Wir können daher, anstatt die Richtung der Zeit umzukehren, auch ψ mit $\bar{\psi}$ vertauschen; dabei ändert sich dann nichts, als daß an Stelle von (3) nun zu stehen hat:

$$\Delta V = 4\pi e\,\psi\bar{\psi}. \tag{7}$$

Das macht dann gar nichts aus, wenn, wie in der ursprünglichen Schrödingerschen Deutung, ψ und $\bar{\psi}$ vertauschbare Funktionen sind. In der Jordan-Kleinschen Theorie ist diese Vertauschung der Reihenolge der Faktoren aber von großer Bedeutung. Sie läuft darauf hinaus, daß ein Elektron keine Rückwirkung auf sich selbst zeigen darf, auch nicht durch die selbsterzeugte Strahlung, während von außen kommende Strahlungspotentiale durchaus in der Wellengleichung zu berücksichtigen sind. Wir haben nämlich, um das oben ausgeführte Gedankenexperiment vollständig zu machen, auch die durch das in Fig. 1 dargestellte Elektron erzeugte auslaufende Kugelwelle elektromagnetischer Strahlung wieder einlaufen zu lassen, indem wir die sie darstellende Funktion von $(r - ct)$ ersetzen durch die gleiche Funktion von $(r + ct)$. Diese einlaufende Welle kann als „fremd" betrachtet werden, und ihre Potentiale müssen zum Zwecke der Absorption in die Wellengleichung eingesetzt werden.

Man sieht ohne weiteres, daß der geschilderte Vorgang nach Umkehrung der Zeitrichtung die genaue Umkehrung des vorher betrachteten Ausstrahlungsvorganges ist. Man erkennt daraus, daß nach einer gewissen Zeit der Anfangszustand wieder erreicht sein muß, gleichgültig, wie im Augenblick der Zeitumkehr die Funktion $\bar{\psi}\psi$ aussah.

Man könnte daran denken, unser Gedankenexperiment auch zu verwirklichen, indem man in großer Entfernung von dem in Fig. 1 dargestellten strahlenden Elektron radialsymmetrisch einen Hohlspiegel aufstellt, der die gewünschte Verwandlung der Funktion von $(r - ct)$ in die von $(r + ct)$ vornimmt. Zugleich hätte man von $\bar{\psi}$ zu ψ überzugehen und

umgekehrt. Doch kann man dann auch an einem Punkte innerhalb des Spiegels nach der Spiegelung die Existenz des Spiegels vergessen, indem man nach der Herkunft der einlaufenden Kugelwelle nicht fragt. Ebensogut könnte ja auch diese Welle von irgendwelcher Materie erzeugt gedacht werden, z. B. von dem Apparat, den ich aufgestellt habe, um Ort und Größe des Elektrons zu messen. Denn diesen Vorgang, der sich dann genau ebenso abspielt, als ob ich die Zeitrichtung umgekehrt hätte, kann ich nun als Beobachtung oder als Lage- und Größenmessung des Elektrons bezeichnen. Für diese Messung reicht die Bestimmung des Absolutwertquadrates von ψ vollkommen aus, über die Phase von ψ brauche ich nichts zu wissen; infolgedessen können mir die Phasen der Partialschwingungen der einlaufenden Kugelwelle ebenso gleichgültig sein.

§ 3. Allerdings ist der Zustand des Elektrons in dem Augenblick, in dem ich die Zeitrichtung umgekehrt habe, bzw. in dem ich die obengenannte einlaufende Welle zwecks Messung erzeugte, mir nicht genau bekannt. Doch will ich nun zeigen, daß es auch gelingt, einen hinreichend definierten Anfangszustand zu schaffen. Man nehme an, daß der obengenannte Hohlspiegel sich in unendlich großer Entfernung von dem Elektron befindet, daß also bis zur Spiegelung eine unendlich lange Zeit vergeht. Dann weiß man, in welchem Zustande sich das Elektron befindet: Vermöge desselben vorwegzunehmenden Resultats der Elektrodynamik müssen alle höheren Eigenschwingungen verschwunden sein, und es kann nur noch die erste existieren. In diesem Zustande ist der „Ort“ des Elektrons vollkommen undefiniert, es ist über den ganzen Raum der einhüllenden Kugel verbreitet. Der Impuls ist genau bekannt oder kann genau gemessen werden. Es zeigt sich also: Es ist notwendig, unendlich lange zu warten, wenn man einen wohldefinierten Anfangszustand herstellen will; tut man das aber, so kann man ihn auch mit Sicherheit erreichen. Und läßt man nach dieser Zeit die oben beschriebene Welle einfallen, so kann man auf Grund der Schrödingerschen Differentialgleichungen berechnen, wo man das Elektron später finden wird. Dies Resultat kann wohl kaum anders aufgefaßt werden, als daß die Schrödingersche Deutung des Absolutwertquadrates der Wellenfunktion als elektrische Dichte (im klassischen Sinne) zu Recht besteht und ein raum-zeitlich vernünftiges, dem Wesen einer Feldtheorie entsprechendes und streng kausal funktionierendes Abbild des Elektrons zu geben vermag.

Man vergegenwärtige sich, daß dies unendlich lange Warten einer Messung gleichkommt, die das zu messende Objekt nicht oder nur

kontrollierbar beeinflußt und daher sozusagen einer Messung mit einem unendlich kleinen Probekörper vergleichbar ist. Die Meßvorschrift lautet einfach: Man überlasse das Elektron sich selbst; dann ist nach unendlich langer Zeit sein Zustand bekannt. Man besitzt also in diesem langen Warten einen in der Quantenmechanik bisher vermißten, „unendlich kleinen Probekörper". Und die Verwendung dieses Probekörpers führt zu einer genügenden Bekanntschaft mit dem Anfangszustand, von dem ausgehend man mit Hilfe der Schrödingerschen Gleichungen die Resultate der Messungen vorausberechnen kann.

Man erkennt daraus, von welcher Art die Akausalität ist, der man in der Quantenmechanik bisher stets begegnete: sie ist von ähnlicher Natur, wie die Akausalität etwa der kinetischen Gastheorie. In beiden Fällen verbietet sich die faktische Anwendung des unendlich kleinen Probekörpers zur Ausmessung des Anfangszustandes, obgleich man einen solchen besitzt. Ebensogut, wie man aber in der kinetischen Gastheorie rein gedanklich in der Lage war, den Anfangszustand in einem bestimmten Augenblick als bekannt anzusehen und die kausalen Gesetze der klassischen Mechanik anzuwenden, ebenso ist es in der Quantenmechanik möglich, den sich nach unendlich langer Zeit herstellenden Zustand als bekannt anzusehen und mit Hilfe der quantenmechanischen Gleichungen die Resultate der Messungen im voraus zu berechnen.

Geht man an Stelle des genannten wohldefinierten Anfangszustandes von einem Zustande aus, der diesen annähert, so kann man natürlich die Meßresultate auch nur angenähert voraussagen. Die Genauigkeit der Voraussage ist abhängig von der Genauigkeit der Vorgabe des Anfangszustandes, genau wie in der kinetischen Theorie der Gase.

Ist man bei praktischer Ausführung eines Experimentes gezwungen, den Anfangszustand durch Messung festzustellen, so hat man stets Größen zu messen, die in der Sprache der statistischen Theorie „nicht gleichzeitig genau meßbar", in der kausalen Theorie „nicht gleichzeitig definiert" sind. Die relative Genauigkeit der Messungen wird dabei durch die Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelationen geregelt, die bekanntlich nicht auf einen statistischen Charakter der Quantenmechanik, sondern nur auf die Wellennatur des Elektrons hindeuten. Trotzdem kann man dann, wenn man den Anfangszustand durch gewöhnliche Messungen (und nicht etwa durch langes Warten) festgestellt hat, nur statistische Aussagen machen. Das kommt aber gewiß nicht von einem statistischen Charakter der Quantenmechanik, sondern daher, daß man einen ungeeigneten, nicht unendlich kleinen Probekörper verwendet hat, der das zu messende Objekt

beeinflußt. Alle Experimente, die man in der Quantenmechanik bisher gemacht hat, sind von der Art, daß man ungeeignete Probekörper verwendete. Denn es ist wohl selbstverständlich, daß für Elektronen mit ihrer ungeheuer kleinen Masse andere Elektronen oder hochfrequente Lichtquanten, deren Masse mit der Elektronenmasse vergleichbar ist, eben nicht mehr als unendlich klein angesehen werden können. Ja, beim Gammastrahlmikroskop ist die Frequenz der zur Beobachtung verwendeten Lichtquanten sogar so hoch, daß ihre Masse die des Elektrons um Größenordnungen übersteigt. Und man kann auch in der kinetischen Gastheorie keinesfalls erwarten, bei Verwendung eines Probekörpers, dessen Masse die Molekülmasse übersteigt, den Zustand des Gases genau zu messen. Die Beobachtung der Brownschen Bewegung eignet sich keinesfalls dazu.

Man könnte noch viele weitere Beispiele für ungeeignete Probekörper geben, z. B. das folgende, das die Sachlage gut demonstriert, aber dennoch cum grano salis zu nehmen ist. Man versuche, den Zustand eines Gases dadurch zu messen, daß man die eine Wand des einschließenden Gefäßes mit einer „Wachsschicht" überzieht (sie möge auch noch für Moleküle die Eigenschaften haben, die gewöhnliches Wachs für Kugeln von Millimetergröße hat!). Man stelle jedesmal, wenn ein Molekül in sie eindringt, fest, wann, wo, in welcher Richtung und wie tief es eingedrungen ist. Auf diese Weise kann man den Zustand zu einer bestimmten Zeit genau festlegen. Läßt man also jetzt die Moleküle wieder frei (indem man beispielsweise das „Wachs zum Schmelzen bringt"), so weiß man zwar, in welchem Zustande sie sich vor der Messung befanden, nicht aber, wie sie nun nach der Messung weiterlaufen. Alle Experimente der Quantenmechanik haben diesen Charakter, daß sie wohl erkennen lassen, wie das zu untersuchende Objekt in einem bestimmten Augenblick aussah, nicht aber, wie der Zustand sich verändern wird, weil der Zustand durch die Messung unkontrollierbar geändert wird.

Während aber die kinetische Gastheorie im Prinzip über viele „unendlich kleine Probekörper" verfügte, ist ihre Anzahl in der Quantenmechanik sehr zusammengeschmolzen. Es gehören dazu: Das unendlich lange Warten und Beobachtungen mit Lichtquanten verschwindender Frequenz. Da aber diese letzteren Beobachtungen nicht hinreichen, um auch den Ort eines Elektrons festzulegen bzw. ihm einen wohldefinierten Ort zu verschaffen, so bleibt nur das unendlich lange Warten übrig. Denn wenn man weiß, daß nur eine einzige Eigenfunktion angeregt ist, so ist der Zustand hinreichend bekannt, um mit Hilfe der Schrödingerschen Gleichungen die Resultate der verschiedensten Messungen vorauszuberechnen.

Da sich jedoch in praxi die Anwendung des unendlich kleinen Probekörpers verbietet, so ist man hier ebenso wie in der kinetischen Gastheorie darauf beschränkt, mit nur ungenau bekannten Anfangszuständen zu rechnen und darum statistische Aussagen zu machen. Diese Art der Anwendung der Statistik auf physikalische Probleme ist aber wohl nie auf Widerspruch gestoßen, da sie das Kausalgesetz, das von vielen Physikern als unumgänglich empfunden wird, in keiner Weise ausschließt. Natürlich ist es möglich, die Frage nach dem Kausalgesetz gar nicht zu stellen, wie sie ja auch in der Thermodynamik nicht gestellt wird. Wir glauben aber, die thermodynamischen Gesetze erst wirklich zu verstehen, wenn wir die Frage nach dem Kausalgesetz stellen und mit Hilfe der kinetischen Gastheorie im Prinzip beantworten. Führte die Stellung dieser Frage von der Thermodynamik zur kinetischen Theorie, so führt sie in unserem Falle von der statistischen Deutung zur Schrödingerschen. Für die praktische Rechnung wird in beiden Fällen nur verschwindend wenig gewonnen.

Trotzdem, glaube ich, sollte man Fragen, wie sie hier behandelt worden sind, durchdenken. Denn es sollen ja in der Physik nicht nur Gleichungen aufgestellt werden, sondern es muß diesen Gleichungen auch ein Sinn zugrunde liegen.

Ich möchte nicht verfehlen, zu bemerken, daß die Behauptung, die Akausalität der Quantenmechanik beruhe nur auf der prinzipiellen Ungenauigkeit der Messung des Anfangszustandes, nicht neu ist. Sie ist sowohl von Heisenberg * als auch von v. Neumann ** deutlich ausgesprochen worden. Wichtig scheint mir aber an den vorstehenden Überlegungen, in wie weitgehendem Umfange diese Behauptung als erwiesen betrachtet werden kann; und ferner, daß das Kausalgesetz mit der Quantenmechanik nicht nur vereinbar, sondern sogar gewiß gewahrt ist, wenn man eine dem Wesen einer Feldtheorie adäquate Interpretation der Quantenmechanik des Elektrons vornimmt.

Zu danken habe ich insbesondere Herrn Prof. v. Laue und Herrn F. Möglich für Ratschläge und Diskussionen, die zur Klärung der Sachlage wesentlich beigetragen haben.

Berlin, Inst. f. theor. Physik d. Universität, den 13. März 1929.

* W. Heisenberg, l. c.
** J. v. Neumann, Gött. Nachr. 1927, S. 245, insbes. S. 272.

Zur optischen Konzentrationsbestimmung von Atomen und Ionen.

Von **W. de Groot** in Eindhoven (Holland).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. März 1929.)

Es wird der Einfluß der Verbreiterung der Emissionslinie durch Selbstabsorption auf die optische Konzentrationsmessung diskutiert und gezeigt, daß dieser in einem praktischen Falle recht beträchtlich sein kann. Es wird bewiesen, daß durch Komplikationen solcher Art die Kurve $\log J/J_0$-Konzentration niemals einen Inflektionspunkt bekommt.

In einer früheren Mitteilung* wurde über die optische Konzentrationsbestimmung von Hg-Ionen in einem Entladungsrohr berichtet. Ich möchte jetzt über diese Bestimmung einige kritische Bemerkungen machen.

1. Für die Emissions- und für die Absorptionslinie wurde immer eine Dopplerverbreiterung angenommen. Diese Annahme trifft für die Absorptionslinie zu, für die Emissionslinie sicher nicht. Berücksichtigt man die Konzentration der Ionen im Bogen, die wir auf mindestens 10^{12} pro ccm abschätzen dürfen, so sieht man aus dem Absorptionsglied

$$e^{-0{,}09\frac{N.f.d}{\beta}e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}}$$

(d = Dicke der emittierenden Schicht) sofort, daß das Licht der hinteren Teilchen im Emissionsrohr in diesem Rohr wenigstens in der Linienmitte ($y = 0$) völlig absorbiert wird. Es ist nämlich

$$\beta = \frac{\omega_0 w}{c} \text{ von der Ordnung } 10^{10},$$

also $0{,}09\,\frac{N.f.d}{\beta}$ ungefähr gleich 2. Dies hat eine Verbreiterung der Emissionslinie zur Folge, wie kürzlich von H. C. Burger und P. H. v. Cittert** ausführlich dargetan wurde.

Die spektrale Verteilung in der Emissionslinie wird durch diese Ursache

$$\left(1 - e^{-a\,e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}}\right) : (1 - e^{-a})$$

statt

$$e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}.$$

---

* W. de Groot, ZS. f. Phys. **50**, 559, 1928.

** H. C. Burger und C. H. v. Cittert, ebenda **51**, 638, 1928.

Ich habe auf graphischem Wege den Einfluß dieser Korrektion ermittelt. Dazu wurde wieder die Größe

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-z^2} dz$$

als unabhängige Variable gewählt und der Betrag von

$$Y(a, \gamma, X) = \int_0^1 e^{-X e^{-\gamma y^2}} g(a, y) dP$$

ermittelt, worin

$$g(a, y) = \frac{f(a, y)}{\int_0^1 f(a, y) dP},$$

$$f(a, y) = \frac{1 - e^{-a e^{-y^2}}}{(1 - e^{-a}) e^{-y^2}},$$

$$a = 0{,}09 \frac{N . f . d}{\beta}.$$

Für den Fall $\gamma = 1$, $a = 0, 1, 2$ ergeben sich die Kurven, die in Fig. 1 eingezeichnet worden sind.

Man sieht sofort, daß in unserem Falle und für

$$Y = \frac{J}{J_0} = 0{,}1 \qquad (-\log Y = 1{,}0)$$

die Teilchenkonzentration durch diese Ursache mit 26 % nach unten korrigiert werden muß.

Diese Korrektion ist deshalb nur eine grobe Abschätzung, weil für die Emissionsquelle das Produkt $N . d$, das in die Größe a eingeht, nicht genau bekannt ist. Der richtige Weg würde sein, die Breite der Emissionslinie interferometrisch zu bestimmen. Im äußersten Ultraviolett ist dafür wohl nur ein reflektierendes Echelon geeignet. Da dieses mir nicht zur Verfügung stand, wurde die Breite der Hg-Funkenlinien mit einem Fabry und Perotschen Etalon aus platiniertem Quarz studiert *.

Es stellte sich heraus, daß das Etalon im Lichte der 1942-Linie kein Ringbild liefert (wohl wegen der allzu geringen Reflektion der halbdurchlässigen Metallschicht). Für die 2847-Linie wurde gefunden, daß die Breite die der Atomlinien nicht merklich übertrifft. Die Temperatur der Ionen konnte nicht genau bestimmt werden, sie ist sicher niedriger als 5000°. Genauere Angaben konnte ich aber mit dem von

* Dieses Etalon wurde von Prof. Zeeman, Amsterdam, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

mir benutzten Hilfsmittel leider nicht bekommen. Eine weitere Komplikation entsteht, wenn die Emissionsquelle außer einer leuchtenden noch eine absorbierende Schicht enthält. Die Emissionslinie wird dann Selbstumkehr zeigen und Absorptionskurve gestaltet sich demzufolge wieder anders. Im Falle $\gamma = 1$, also bei gleicher Temperatur der Teilchen in der Emissions- und der Absorptionsquelle wird man diesen Effekt dadurch in Rechnung ziehen, daß die Absorption nicht mit $X = 0$, sondern mit $X = b$ anfängt, wo

$$b = 0{,}09\,\frac{N_a \cdot f \cdot l_a}{\beta},$$

N_a = Konzentration, l_a = Dicke der absorbierenden Schicht. Auch dies Verhalten wird nur das Studium der Feinstruktur der Linie weiter zu analysieren imstande sein.

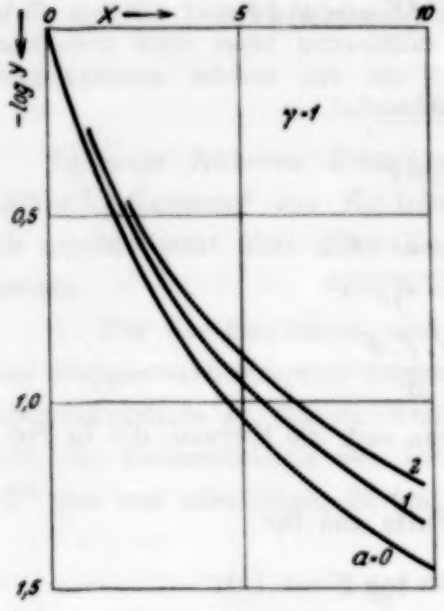


Fig. 1.
$-\log Y(a, \gamma, X)$ als Funktion von X für $\gamma = 1$, $a = 0, 1, 2$.

Auf einen Punkt möchte ich im Anschluß an die obigen Betrachtungen noch hinweisen: Es stellt sich nämlich heraus, daß die Gestalt der Absorptionskurven, wenigstens wenn man $\log J/J_0$ gegen die Konzentration aufträgt, in allen genannten Fällen also eine glatte Kurve ohne Inflektionspunkte erhalten wird. Es läßt sich dies ganz allgemein beweisen: Ein Inflektionspunkt in der $\log J/J_0$-Kurve würde enstehen, wenn

$$Y\,Y'' - (Y')^2 = 0, \qquad \left(Y = \frac{J}{J_0}\right).$$

Sei nun $E(y)$ die Intensitätsverteilung der Emissionslinie, $X \cdot A(y)$ der Absorptionskoeffizient, dann ist

$$Y = \frac{\int E(y)\, e^{-X A(y)}\, dy}{\int E(y)\, dy},$$

$$Y' = \frac{\int E(y)\, e^{-X A(y)}\, A(y)\, dy}{\int E(y)\, dy},$$

$$Y'' = \frac{\int E(y)\, e^{-X A(y)}\, (A(y))^2\, dy}{\int E(y)\, dy}.$$

Ersetzt man das Integral für Y durch eine Summe

$$a_1 + a_2 + \cdots a_n$$

und bezeichnet man die Werte von $A(y)$ in den Punkten 1 bis n durch

$$p_1 \quad p_2 \cdots p_n,$$

so geht die Größe

$$YY'' - (Y')^2$$

über in

$$\sum a_i \sum a_i p_i^2 - \left(\sum a_i p_i\right)^2 = \sum a_i a_k (p_i - p_k)^2.$$

Diese Summe ist immer positiv, wenn die a_i positiv sind, was in unserem Falle natürlich zutrifft, und deshalb ist die Absorptionskurve in jedem Falle nach oben gekrümmt.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Februar 1929.

Flammenfluoreszenz und die Auslöschung von Fluoreszenz in Gasgemischen bei hohem Druck.

Von **Richard M. Badger*** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929.)

I. Es wurde die Fluoreszenz von verschiedenen Metalldämpfen in der Bunsenflamme untersucht. Es ergibt sich, daß Flammenfluoreszenz eine ziemlich allgemeine Erscheinung ist. Bemerkenswerte Ausnahmen sind die Alkalimetalle. Es wurde auch versucht, sensibilisierte Fluoreszenz in der Flamme anzuregen, aber in keinem Falle mit Erfolg. — II. Versuche über die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz in Gemischen von Stickstoff und Wasserstoff bei hohem Druck und niedriger Temperatur ergaben, daß die Wirkung der Gemische aus denen der einzelnen Gase sich qualitativ berechnen läßt.

Nichols und Howes** haben gezeigt, daß in einer Bunsenflamme, die etwas Thalliumdampf enthält, die Emission der grünen Thalliumlinie durch Bestrahlung mit dem Lichte eines Thalliumamalgambogens im Quarz wesentlich verstärkt wird. Andere Beobachtungen (siehe weiter unten) führten die Autoren auch mit anderen Metallzusätzen aus***. Diese Arbeit ist bisher die einzige, in der Flammenfluoreszenz beschrieben wird. Da nach den bisherigen Erfahrungen es auffällig erschien, daß hier eine Fluoreszenz auftritt, trotzdem die Flammengase einem Fremdgaszusatz von Atmosphärendruck entsprechen, schien es interessant, die Nicholsschen Versuche zu wiederholen und zu erweitern.

Als erstes Resultat der Wiederholung der Versuche mit Thallium ergab sich eine Bestätigung der Nicholsschen Beobachtungen. Eine Thalliumbunsenflamme wurde von einer sehr intensiven Thalliumlichtquelle bestrahlt. Es ergab sich eine Fluoreszenz der Linie 5350 Å, die so intensiv war, daß sie bei vollem Tageslicht noch leicht zu sehen war. Unter günstigen Umständen war die Intensität einige Tausendmal größer als das Temperaturleuchten der Flamme. Die Fluoreszenz war immer am auffallendsten in den höheren und kühleren Teilen der Flamme und war in den Flammengasen ungefähr 2 cm höher hinauf zu verfolgen als die Grenze der Temperaturlumineszenz. Der Effekt erwies sich als praktisch unempfindlich gegen die Art, in der die Flamme erzeugt wurde. Daher konnte die experimentelle Anordnung sehr einfach sein. Eine

---

* Fellow of the National Research Council of America.

** E. L. Nichols und H. L. Howes, Phys. Rev. **23**, 472, 1924.

*** Dieselben, ebenda **22**, 425, 1923. — Ein positives Ergebnis erhielten sie für die Fluoreszenz der *D*-Linien und der roten Lithiumlinie. Im übrigen sollten einige Banden in Flammenfluoreszenz vorhanden sein.

Bunsenflamme von gewöhnlicher Größe wurde von einem Gemisch von Leuchtgas und Luft gespeist. Die Luft wurde durch einen kleinen Zerstäubungsapparat geleitet, der meistens eine Thalliumnitratlösung enthielt. Das Licht der anregenden Thalliumamalgamlampe wurde in die Mitte der Flamme mittels einer Quarzlinse von sehr kurzer Brennweite konzentriert. Die Beobachtungsrichtung war senkrecht zur Richtung der anregenden Strahlen. Als Lampe diente eine besonders angefertigte Vakuumbogenlampe aus Pyrexglas. Sie enthielt ein Amalgam von ungefähr 10 % Thallium und 90 % Quecksilber und wurde mit 3,5 bis 4 Amp. betrieben. Die Thalliumlinien sind sehr intensiv in der Nähe der Kathode der Lampe und sind auch wenig umgekehrt. Der einzige Nachteil ist, daß das Glas ziemlich schnell braun und undurchlässig wird.

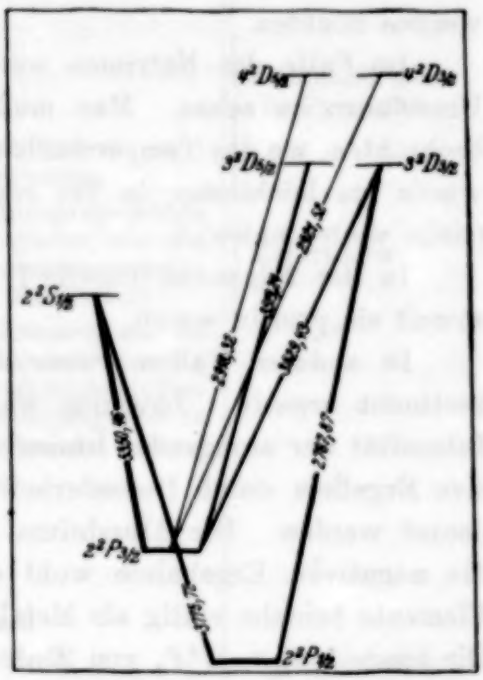


Fig. 1. Niveauschema des Thallium I (nach Grotrian). Nur die Linien, die in Fluoreszenz erschienen, sind eingezeichnet.

Versuche über Beeinflussung der Fluoreszenz durch verschiedene Filter zeigten, daß die anregenden Strahlen hauptsächlich im Nahultraviolett liegen. Eine dünne Glasscheibe war für sie durchlässig, aber mit einem Eskulinfilter im Strahlengang blieb sehr wenig Fluoreszenz übrig. Offenbar ist die Hauptwirkung der Linie 3776 zuzuschreiben, während die Linie 5350 nur schwache Fluoreszenz ergibt (siehe Schema).

Um die Frage zu klären, ob etwa nur das $2\,^2S$-Niveau (das Ausgangsniveau der Linie 5350) gegen Stöße mit Fremdgasmolekülen besonders unempfindlich wäre, wurde eine spektroskopische Untersuchung der Thalliumflamme und auch von Flammen mit Zusatz von anderen Metalldämpfen vorgenommen. Es zeigte sich, daß Fluoreszenz der Serienlinien der Metalle in der Flamme eine ziemlich allgemeine Erscheinung ist.

Die experimentelle Untersuchung der Flammenfluoreszenz ist dabei viel einfacher und sauberer als die der gewöhnlichen Fluoreszenz, weil Reflexe und falsches Licht von Gefäßwänden nicht in Frage kommen. Die Bunsenflamme mit Salzzusatz wurde wie oben erzeugt, indem in dem Zerstäuber jeweils Salze des zu untersuchenden Metalls gebracht wurden.

Zur Anregung diente meistens ein Kohlebogen, der sich besonders wirksam zeigte, wenn die Kohlen sehr kleine Mengen von dem betreffenden Metall als Verunreinigungen enthielten. Zur Untersuchung des Cadmiums diente ein Cadmiumbogen in Quarz und zu der des Quecksilbers erwies sich die Quarzquecksilberlampe mit Wasserkühlung als vorteilhafteste Lichtquelle. Die Flamme wurde mittels einer Quarzlinse auf dem Spalte eines Quarzspektrographen stark verkleinert abgebildet. Das Kollimatorrohr stand in normaler Richtung zu den anregenden Strahlen. In einigen Fällen wurde ein sehr breiter Spalt gebraucht, so daß monochromatische Bilder der Flamme in Fluoreszenz aufgenommen werden konnten.

Im Falle des Natriums war der Effekt nur unter sehr günstigen Umständen zu sehen. Man mußte in den kälteren Teilen der Flamme beobachten, wo das Temperaturleuchten nur sehr schwach auftritt. Dieses wurde am leichtesten in der sogenannten gespaltenen Flamme erreicht (siehe weiter unten).

In der folgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt, soweit sie positiv waren.

In anderen Fällen waren die Ergebnisse zweifelhaft oder sogar bestimmt negativ. Zuweilen war das vielleicht durch die zu geringe Intensität der anregenden Linien zu erklären, aber öfters mußte das negative Ergebnis durch Besonderheiten der Einwirkungen der Flamme gedeutet werden. Die Aluminium- und Borflammen waren so trübe, daß die negativen Ergebnisse wohl dadurch zu erklären sind, daß diese Elemente beinahe völlig als Metalloxydstaub in der Flamme sich fanden. Die Linie $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ von Zink fällt mit einer Wasserbande zusammen und war daher nicht zu identifizieren. Im Falle der Erdalkalimetalle sind die meisten Atomlinien, die man erwarten könnte, sehr schwer zu beobachten, weil sie in ein Gebiet sehr intensiver Banden dieser Elemente fallen. Wenn im Falle von Calcium, Strontium und Barium und auch von Lithium und Kalium überhaupt ein Effekt vorhanden ist, ist er sehr schwach. Fluoreszenz der sichtbaren Erdalkalibanden in der Flamme ist von Nichols und Howes beschrieben worden. Wir haben eine Reihe von Banden in der Flamme untersucht, unter ihnen die Erdalkalibanden, die Cyanbanden, die sogenannten Wasserbanden und auch Kupferbanden. Aber in keinem Falle war Fluoreszenz innerhalb der Fehlergrenzen wahrzunehmen. Zur Anregung diente gewöhnlich der Kohlebogen.

Nachdem somit das häufige Auftreten der Fluoreszenz der Serienlinien der Metalle in der Flamme sichergestellt war, mußte die Frage

studiert werden, wie die in einigen Fällen sehr intensive Fluoreszenz bei so hohem Fremdgasdruck zustande kommt, wie er in der Flamme herrscht. Ein besonderes Interesse beanspruchen dabei die Fälle, in denen eine Spektrallinie eine größere Anregungsenergie hat als die Dissoziationsarbeit von Wasserstoff, der in beträchtlichen Mengen in der Flamme vorhanden ist. Untersuchungen über Auslöschung der Quecksilber-

Tabelle 1.

Element	Spektrallinien in Flammenfluoreszenz	Bemerkungen	Anregungsart
Tl	5350 $2\,^2P_{3/2} - 2\,^2S_{1/2}$		Amalgambogen in Pyrexglas
	3776 $2\,^2P_{1/2} - 2\,^2S_{1/2}$		
	2768 $2\,^2P_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$		
	3519 $2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D_{5/2}$		
	3529 $2\,^2P_{3/2} - 3\,^2D_{3/2}$	In Anti-Stokes'-Fluoreszenz	
	2918 $2\,^2P_{3/2} - 4\,^2D_{5/2}$	Die Anregungsenergie ist größer als die Dissoziationsarbeit von Wasserstoff	Kohlebogen
	2921 $2\,^2P_{3/2} - 4\,^2D_{3/2}$		
Mg	2852 $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$	Sehr intensiv, war oft vorhanden, wenn Mg nur als minimale Verunreinigung sich in der Flamme vorfand	„ *
Cu	3247 $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$		„ *
	3273 $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$		
Ag	3280 $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$		„
	3282 $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$		
Cd	2288 $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$	Schwach	
	3261 $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$	Zweifelhaft	Kadmiumbogen in Quarz
Hg	2537 $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$	Sehr intensiv, Anregungsenergie größer als die Dissoziationsarbeit von Wasserstoff	Quecksilberbogen in Quarz
Na	5890 $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{3/2}$	Sehr schwach und nur unter günstigen Umständen in den kühleren Teilen der Flamme zu sehen	Kohlebogen *
	5896 $1\,^2S_{1/2} - 2\,^2P_{1/2}$		

fluoreszenz durch Wasserstoff haben nämlich gezeigt, daß die Anregungsenergie der Hg-Atome bei Zusammenstößen mit großer Ausbeute zur Dissoziation verwandt wird. Die Fluoreszenz mußte daher in den genannten Fällen sehr geschwächt werden.

* Kohlen enthielten Spuren von dem betr. Metall als Verunreinigungen.

Es wurde zunächst untersucht, ob die sehr hohe Temperatur der Flamme eine besondere Rolle spielte. Dazu erwies sich die sogenannte gespaltene Flamme als sehr bequem. Man läßt ein vertikales Quarz- oder Glasrohr von ungefähr 2 cm Durchmesser und 10 bis 15 cm Länge unten von einem Pfropf schließen. In ein Loch dieses Korkes wird das Rohr eines Bunsenbrenners sehr genau so eingepaßt, daß es etwa 2 cm in das andere Rohr hineinragt. Wenn man das Gas- und Luftgemisch richtig wählt, brennt die Reaktionszone der Flamme ganz ruhig am Munde des Bunsenbrenners, während der zweite, in derselben nicht verbrannte Teil als Flamme über der oberen Öffnung des äußeren Rohres abbrennt. Das äußere Rohr dient dazu, die Flammengase, das sogenannte Zwischengas, abzuleiten und sie etwas zu kühlen, ohne sie mit der Luft zu vermischen.

Versuche mit der gespaltenen Flamme mit Thallium- und mit Quecksilberzusatz ergab, daß Fluoreszenz in den kühleren Teilen der Gase, also ganz oben in dem umschließenden Rohr noch leicht anzuregen war. Um die Temperatur beliebig variieren zu können, wurden schließlich die Gase aus der Mitte der gewöhnlichen Bunsenflamme herausgesaugt und in ein Fluoreszenzgefäß aus Quarz gebracht, das sich in einem Ofen befand.

Wenn sich etwas Thallium in dem Gefäß befand und mit dem Thalliumamalgambogen angeregt wurde, blieb die Fluoreszenz noch bis etwas unter 500° C bestehen. Wurden die Flammengase mit Quecksilberzusatz in das Gefäß gebracht, so war die Quecksilberfluoreszenz von ungefähr derselben Intensität wie die der Flamme unter gleichen Anregungsbedingungen. Es machte daher keinen merklichen Unterschied, ob das Gefäß etwas über 100° C geheizt wurde, oder ob es auf Zimmertemperatur gehalten wurde. In diesem Falle wurde der Wasserdampf durch Ausfrieren entfernt, ehe die Gase in das Fluoreszenzgefäß geleitet wurden. Zusatz von einigen Prozent Wasserstoff zu den Gasen bewirkte eine verhältnismäßig geringe Auslöschung.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß die hohe Temperatur für die Fluoreszenz der Flamme nicht wesentlich sein kann. Wenn die Gaszusammensetzung einen entscheidenden Einfluß hat, so ist zum mindesten der Gehalt an Wasserstoff nicht wichtig und auch kleinere Prozentsätze von freiem Wasserstoff machen nicht viel aus.

Es blieben zwei Möglichkeiten bestehen. Entweder es wird die Normalauslöschung durch Stöße zweiter Art praktisch durch die Verbreiterung der Absorptionslinien, also wesentlich stärkere Absorption der breiten anregenden Linien kompensiert, oder es besteht daneben noch ein

bisher unbekannter Stoßeinfluß, nämlich erzwungene Übergänge in den Grundzustand unter Lichtemission. Wenn die erstere Annahme zur Deutung der Resultate genügt, so mußte sich das durch eine Untersuchung der Auslöschung der Fluoreszenz bei höheren Gasdrucken zeigen. Eine Druckvergrößerung oder eine Veränderung des Gasgemisches sollte dann eine Auslöschung ergeben, wie sie nach dem Verhalten der Resonanzfluoreszenz bei niedrigen Drucken (unter Anwendung einer Resonanzlampe) zu extrapolieren ist. Man geht dabei am praktischsten so vor, daß schon bei dem niedrigsten Drucke, der verwendet wird, die Druckverbreiterung groß genug ist, um die ganze Breite der anregenden Linie auszunutzen. Da diese Bedingung nicht streng zu erfüllen ist, wird man sich mit halbquantitativen Resultaten begnügen. Die Versuche brauchten aus den oben genannten Gründen nicht mit Flammen oder mit Flammengasen und auch nicht bei hohen Temperaturen ausgeführt zu werden; vielmehr genügte das Studium des Einflusses von Stickstoff und Wasserstoff auf die Stärke der Quecksilberfluoreszenz.

Die hierzu benutzte experimentelle Anordnung war etwas anders als die von Stuart* verwandte. Das Fluoreszenzgefäß hatte zwei Fenster, die senkrecht zueinander angeordnet waren. Durch das eine wurden die anregenden Strahlen hineingelassen, durch das andere wurde die Fluoreszenz ohne spektrale Zerlegung mittels einer Kamera mit Quarzoptik photographiert. Der Stickstoff wurde aus Natriumazid entwickelt und der Wasserstoff wurde mittels eines Palladiumrohres aus der Wasserstoffflamme gewonnen. Die Gasgemische wurden immer mit Quecksilberdampf bei Zimmertemperatur gesättigt.

Ein Vergleich von Versuchen, in denen die Fluoreszenz durch eine Quecksilberresonanzlampe angeregt wurde, mit solchen, in denen das Licht der Quarzquecksilberlampe verwandt wurde, zeigten unmittelbar die große Wirkung der Linienverbreiterung. Mit Resonanzanregung war die Fluoreszenz schon bei einigen Zentimeter Stickstoffdruck zu schwach geworden, um photographisch nachweisbar zu sein, während in dem anderen Falle die Intensität annähernd unabhängig von dem Stickstoffdruck war.

Die Form der Auslöschungskurven, wie sie von Stuart (bei Anregung mit der Resonanzlampe) für Stickstoff und Wasserstoff gefunden wurde, ist in Fig. 2 gegeben. Wie leicht zu sehen ist, unterscheiden sich die beiden Kurven hauptsächlich im Maßstab. Eine einfache Ableitung

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

dieser Kurvenform wurde zuerst von Stern und Volmer* gegeben, die zu folgendem Verhältnis zwischen Fluoreszenzintensität und Fremdgasdruck gekommen sind,

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1 + p\,k},$$

wo J_0 die Intensität im Vakuum, und k eine für das betreffende Gas charakteristische Konstante ist. Die Gleichung läßt sich gut nur zur Wiedergabe der Auslöschung durch Wasserstoff verwenden. Beim Stickstoff kommen Abweichungen vor, die hauptsächlich durch Übergänge des Atoms unter der Einwirkung der Stöße in den metastabilen $2\,^3P_0$-

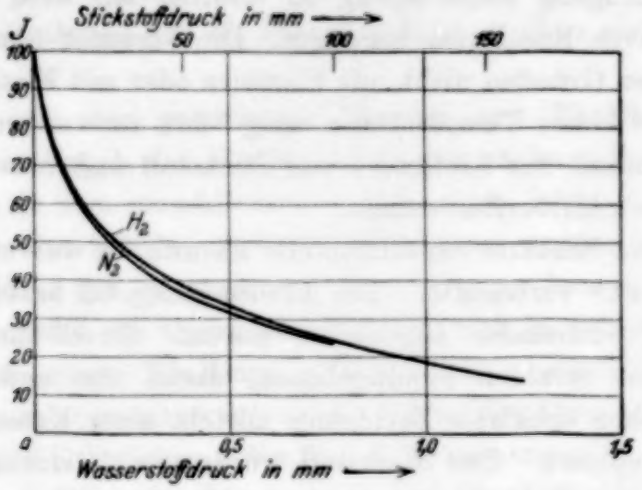


Fig. 2.

Zustand sich deuten lassen. Sie beeinflussen die Kurvenform jedoch hauptsächlich bei kleineren Drucken, so daß wir die Formel für unseren Fall ruhig anwenden dürfen. Für die Gemische von H_2 und N_2 ergibt sich dann die Gleichung

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{1 + p_{N_2} k_{N_2} + p_{H_2} k_{H_2}}.$$

Die Gleichung enthält implizite die Annahme der Unabhängigkeit der Einflüsse beider Gase auf die angeregten Hg-Atome.

Versuche über die Wirkung eines Gemisches von N_2 und H_2 auf die Quecksilberresonanz sind bisher nur bei kleinen Gesamtdrucken von Cario und Franck** ausgeführt. Nach ihnen ist die Wirkung der Gase hier praktisch additiv. Das ist kein Widerspruch gegen obige Formel, da der Kurvenbeginn praktisch linear verläuft. Bei höheren Drucken

* O. Stern und M. Volmer, Phys ZS. **20**, 183, 1919.
** G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **37**, 619, 1926.

dagegen wird man keine additive Wirkung erwarten müssen. Da die Kurven hier sehr flach verlaufen, muß ein Zusatz von einigen Millimeter Wasserstoff zu viel Stickstoff die Intensität relativ wenig beeinflussen. Das ist auch in der Tat der Fall. Z. B. ergibt sich, daß ein Gemisch von 9,6 cm Stickstoff und 0,4 cm Wasserstoff ungefähr fünfmal stärker auslöscht als 10 cm Stickstoff, während ein Zusatz von 0,4 cm Wasserstoff ohne Stickstoff die Quecksilberfluoreszenz etwa auf den 20. Teil der Intensität reduziert, die ohne Gaszusatz vorhanden ist. Mit noch höheren Stickstoffdrucken erwies sich der Wasserstoffeinfluß entsprechend kleiner.

Somit scheint keine Veranlassung vorzuliegen, zur Deutung dieser Versuche neue Hypothesen heranzuziehen. Was für die Versuche im Gemisch von N_2 und H_2 gilt, wird praktisch in gleicher Weise für die Flammenfluoreszenz gelten. Wir kommen somit zu dem Schluß, daß ihre bemerkenswert große Intensität trotz der Einwirkung von Stößen zweiter Art sich aus der Breite der Absorptionslinien und der dadurch bedingten guten Ausnutzung der anregenden Lichtquelle erklärt. Daß die Alkalimetalle in den Flammen sehr schwach oder gar nicht zur Fluoreszenz angeregt wurden, hängt wohl mit der für die *D*-Linien nachgewiesenen Empfindlichkeit gegen Zusammenstöße mit N_2 zusammen. Vielleicht hängt hiermit auch das intensive Temperaturleuchten der Alkaliatome zusammen. Die Temperatur genügt, um bei Zusammenstößen zwischen Stickstoff und den Alkalien die Atome anzuregen, und die Ausbeute dieser Stöße erster Art muß groß sein, da die Ausbeute der Stöße zweiter Art groß ist.

Da die Flammenfluoreszenz sich als eine sehr bequeme Methode zum Nachweis von Metallgasfluoreszenz erwiesen hat, schien es nicht aussichtslos, durch Einführung zweier Metalle und Bestrahlungen mit Licht, das von der einen Metallsorte absorbiert wurde, sensibilisierte Fluoreszenz zu erhalten. Das Ergebnis war völlig negativ. Untersucht wurden die Metallkombinationen, die in der Tabelle 2 aufgeführt sind.

Tabelle 2.

Versuch	Metallkombinationen	Anregungsart
1	Hg Tl	Quecksilberbogenlampe
2	Mg Tl	Aluminiumbogen (Aluminium enthielt Spuren von Magnesium)
3	Tl Na	Thalliumamalgambogenlampe
4	Cu Ag	Kupferbogen

Am genauesten wurde das Gemisch Hg Tl untersucht, da hier die Dampfdrucke am höchsten sind. Aber auch hier war keine Spur von sensibilisierter Fluoreszenz nachweisbar. Das Resultat ist nicht überraschend. Während z. B. im Gemisch Hg Tl bei Bestrahlung mit 2537 die Auslöschung der Hg-Fluoreszenz durch die Druckverbreiterung der Linie kompensiert wird, fehlt für die sensibilisierte Fluoreszenz ein solches Äquivalent. Wenn etwa in der Flamme die Hg-Fluoreszenz gerade so stark ist wie im Vakuum, so werden etwa gleichviel Hg-Atome sich gleichzeitig im $2\,^3P_1$-Niveau befinden. Bei Zusatz gleicher Mengen von Thallium wird dann gleich oft die Anregungsenergie an die Thalliumatome abgegeben. Im Vakuum wird die von den Thalliumatomen übernommene Energie ohne Störung ausgestrahlt. In der Flamme dagegen wird der allergrößte Teil der angeregten Atome Stöße zweiter Art erfahren und daher die sensibilisierte Fluoreszenz bis zur Nichtbeobachtbarkeit abgeschwächt werden. Dabei ist vorausgesetzt, daß angeregte Thalliumatome gegen die Einwirkung der Zusammenstöße mit den Molekülen der Flammengase genügend empfindlich sind. Diese Annahme wurde experimentell geprüft und bestätigt in qualitativen Versuchen über die Auslöschung der Thalliumfluoreszenz durch Zusatz von Flammengasen im Fluoreszenzgefäß.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Franck meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die Anleitung bei der Ausführung derselben.

Göttingen, Zweites physikal. Institut der Universität Göttingen, den 14. März 1929.

Bemerkungen über die Beziehung der Aberrationserscheinungen zur Relativitätstheorie.

Von G. v. Gleich in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 2. April 1929.)

Die Planetenaberration und die Fixsternaberration sind prinzipiell voneinander nicht verschieden. Sie stellen kein Problem der Wellenphysik dar, sondern ein rein kinematisches, wie der Dopplereffekt. Dessen relativistische und klassische Theorie werden einander gegenübergestellt. Folgerungen für Doppelsterne und veränderliche Sterne. Folgerungen aus der Annahme, daß die Lichtgeschwindigkeit nicht überall im Weltraume denselben Wert hätte.

§ 1. Vor einiger Zeit habe ich mich bemüht, anschaulich darzulegen*, daß die spezielle Relativitätstheorie nichts anderes ist, als eine ungewohnte Umschreibung der längst bekannten Aberration. Ich schrieb damals „Planetenaberration", denn an dieser ist es am überzeugendsten klarzustellen. Sie ist aber durchaus nicht etwas grundsätzlich anderes als die Fixsternaberration, wie sie 1727 von Bradley entdeckt wurde. Unlängst habe ich ausführlich gezeigt**, daß beide Aberrationen, was meist übersehen wird, im Prinzip durchaus dasselbe sind. Beide stellen Korrektionen dar, die an den Beobachtungen (d. h. scheinbaren Koinzidenzen von Raum und Zeit) angebracht werden müssen, weil die Lichtgeschwindigkeit einen endlichen Wert hat und nicht einen unendlichen, wie man vor Olaf Roemer (1675) stillschweigend angenommen hatte. Durch Anbringung dieser Korrektionen suchen wir vom „Als ob" zur Wirklichkeit zu gelangen. Der Unterschied ist nur der, daß in der praktischen Astronomie diese Korrektion für die Planeten an der Beobachtungszeit angebracht wird, bei den Fixsternen dagegen an den beobachteten Koordinaten. Bei den Fixsternen kommt hinzu, daß der Astronom, solange er sich nicht mit der Dynamik des Sternsystems im einzelnen befaßt, gar keinen Anlaß hat, die Koordinaten eines Fixsternes für den Zeitpunkt zu ermitteln, in dem das Licht den Stern verlassen hat.

§ 2. Was wir Fixsternaberration nennen, ist daher lediglich die Korrektion des scheinbaren Ortes, die durch die Bewegung der Erde relativ zur Sonne infolge der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit notwendig wird. Durch Anbringung der Fixsternaberration wird also der von der relativ zur Sonne bewegten Erde gesehene „scheinbare" Ort des

* G. v. Gleich, Zur Physik der Schaubilder, ZS. f. Phys. **50**, 725ff., 1928.
** Derselbe, Astron. Nachr. **234**, 313ff., 1929.

Sternes auf den gleichzeitig vom „Sonnenmittelpunkt“ aus gesehenen Ort reduziert. Genau genommen, ist allerdings auch der letztere nur ein „scheinbarer“ Ort, da er eigentlich um den Einfluß der Lichtbewegung zwischen Stern und Sonne verändert werden müßte*. M. a. W. die Anbringung der Fixsternaberration an den Sternörtern stellt den Anblick des Fixsternhimmels her, wie er sich zu der Beobachtungszeit einem Beobachter auf der Sonne zeigen würde. Würden wir die Fixsternaberration vernachlässigen, so würde die Zeit, wie wir sie aus der Erdrotation (bzw. den Fixsternkulminationen) bestimmen, „ungleichförmig“ ablaufen. Sie würde ein periodisches Glied gleich der Aberrationskonstante (20,49″, in Zeit 1,37 Sek.) von der Periode des siderischen Jahres aufweisen. Auf diesem Wege ist seinerzeit die Aberration entdeckt worden.

§ 3. Was auf dem Wege zwischen Fixstern und Sonne mit dem „Lichtsignal“ geschieht, darum braucht sich die Theorie der Fixsternaberration überhaupt nicht zu bekümmern und tut es auch nicht**. Daher ist diese Theorie, die der Forschung mit Unrecht schon so viel Mühe verursacht*** hat, überhaupt kein physikalisches Problem, d. h. kein Problem der Lichttheorie (Maxwellsche Gleichungen usw.), sondern eine ganz einfache geometrische oder kinematische Aufgabe. Ganz ebenso verhält es sich mit allen sonstigen Aberrationseffekten. Vorausgesetzt**** ist bei der Firsternaberration (d. h. „Aberration zwischen Sonne und Erde“) lediglich, daß das Fixsternlicht, wenn es das Sonnensystem passiert, „Lichtgeschwindigkeit“ besitzt. Und selbst, wenn diese (z. B. im Sonnensystem) nicht an allen Punkten dieselbe wäre, sondern unter dem Einfluß der Gravitation (vielleicht lieber der Strahlung der Sonne) auf den Äther in geringem Grade von der Entfernung des betreffenden Punktes von der Sonne abhinge, so bliebe der Einfluß auf den Betrag der Fixsternaberration unterhalb der Beobachtungsgenauigkeit.

---

* Umgekehrt — und dies ist für die Beurteilung aller Relativitätshypothesen von Belang — wird jede dynamische Theorie, die die Lichtbewegung in irgend einer Weise in ihre Formeln hereinnimmt, mit einem „Aberrationseffekt“ behaftet sein, der zur Erkenntnis des wahren Sachverhalts ausgeschaltet werden müßte.

** Aus diesem Grunde besteht kein Widerspruch zwischen der Aberration der Fixsterne und der Annahme, es bestehe ein absolut ruhender Äther.

*** Vgl. z. B. F. Cohn in der Enc. d. Math. Wiss. VI, 2 (A), S. 31.

**** Vgl. für näheres Astron. Nachr. **234**, 318ff., Ziff. 6. Nachträglich wurde ich von Herrn Prof. J. Wodetzky darauf aufmerksam gemacht, daß sowohl er selbst in seinen akademischen Vorlesungen, wie auch M. H. Andoyer in seinen Cours d'astronomie 3e éd. 1923, I, 191ff. keinen prinzipiellen Unterschied zwischen Planeten- und Fixsternaberration machen, wie es z. B. in dem bekannten Lehrbuch der sphärischen Astronomie von F. Brünnow, S. 183 und anderen noch der Fall ist.

§ 4. Die Erkenntnis, daß die spezielle Relativitätstheorie nur eine modifizierte Aberrationstheorie ist, macht sich neuestens auch in der relativistisch orientierten Literatur geltend; allerdings noch etwas verhüllt, indem die „Zeit" der speziellen Relativitätstheorie den Namen Roemersche Zeit bekommen hat. Ob diese Zeit oder die von ihr verschiedene, aber mit den Aberrationserscheinungen wie mit der Minkowski-Welt unmittelbar verknüpfte „Eigenzeit" ($\Delta s = \Delta t . \sqrt{1-\beta^2}$*; vgl. z. B. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 5. Aufl., 1923, S. 175 und A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, 2. Aufl., 1917, S. 25) nach relativistischer Auffassung die eigentliche reale Zeit darstellt, ist schwer zu entscheiden. Dem Galileianer möchte es scheinen, als ob für den Relativisten sogar die Wirklichkeit ein relativer Begriff wäre und als ob er die Physik des „Als ob" für die allein berechtigte Physik der Neuzeit hielte. Früher sind jedenfalls diesen Ersatzzeiten („Roemersche" bzw. „Eigenzeit") zur Glaubhaftmachung ihrer Realität mit vollem Ernst physiologische Wirkungen zugeschrieben worden. Wenigstens in bildlicher Ausdrucksweise. Hierher gehört das im breiten Publikum mit großer Sensation begrüßte Gleichnis von den Zwillingsbrüdern**: der eine, der sehr schnelle Reisen unternimmt, kehrt merklich jünger zurück, als sein Bruder, der dauernd in der Heimat blieb.

§ 5. In dem eingangs angeführten Aufsatz ist gezeigt, daß der Unterschied zwischen der speziellen Relativitätstheorie und der Aberrationstheorie des Galileianers wesentlich in dem bekannten Faktor $\sqrt{1-\beta^2}$ besteht. Und weiter, daß dieser seine Entstehung lediglich der Methode (Minkowski-Welt und Invariantentheorie für diese hypothetische M_4) verdankt, also keinerlei nachweisbare reale Bedeutung besitzt. Im Falle der schnell bewegten Elektronen ist $\sqrt{1-\beta^2}$ etwas ganz anderes, nämlich ein sicheres Beobachtungsergebnis an elektromagnetischen Vorgängen. Die Übertragung dieses Ergebnisses vom elektromagnetischen Felde auf das Gravitationsfeld ist indessen ein sehr gewagter, vorläufig unbewiesener Analogieschluß. Aus diesem Grunde erscheint es auch zweifelhaft, ob der Ausdruck für die kinetische Energie*** eines Elektrons

$$E = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) \qquad (1)$$

* β ist bekanntlich die Geschwindigkeit des bewegten Punktes dividiert durch die Lichtgeschwindigkeit.

** Vgl. H. Weyl, a. a. O. S. 182.

*** Die auch anders definiert werden kann. Vgl. Ann. d. Phys. **83**, 252, 1927.

(m_0 Masse eines ruhenden Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit) auf die Materie schlechthin übertragen werden darf.

§ 6. Nach der Grundvorstellung der speziellen Relativitätstheorie wie der allgemeinen Relativitätstheorie wäre es „klar, daß eine Geschwindigkeit $v < c$ mit c zusammengesetzt wieder c geben muß“ * und nicht etwa $c + v$; also wäre in allen Fällen, in denen c als Summand vorkommt, $c + v = c$, folglich auch $c - v = c$, und deshalb müßte folgerichtig die Relativitätstheorie $c^2 - v^2 = c^2$, also $\sqrt{1 - \beta^2} = 1$ setzen. Und mit dieser Annahme käme auch das Additionstheorem ** der Geschwindigkeiten v_1 und v_2, deren Summe relativistisch gleich

$$\frac{(v_1 + v_2)}{1 + \frac{v_1 v_2}{c^2}} \tag{2}$$

sein soll, wieder „in Ordnung“ ***.

Aus genau demselben Grunde, weil nämlich v gegen c und mithin $\frac{v}{c} = \beta$ gegen die Einheit verschwinden müßte, kann es streng genommen in der Relativitätstheorie überhaupt keinen Dopplereffekt geben. Der Relativist glaubt zwar (vgl. W. Pauli, a. a. O. S. 563), die Lichtfrequenz ν' für einen mit der Geschwindigkeit v bewegten Körper sei durch die Formel

$$\nu' = \nu \cdot \frac{1 - \beta \cos \alpha}{\sqrt{1 - \beta^2}} \tag{3}$$

gegeben, wenn ν die „Ruhefrequenz“ ist. Gemeinverständlich ausgedrückt (vgl. A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitäts-

---

* W. Pauli, Enc. d. Math. Wiss. V, 2, 561.

** W. Pauli, a. a. O. S. 561; A. Einstein, Über die usw., S. 26, Formel B.

*** Das Additionstheorem ist (vgl. ZS. f. Phys. **47**, 291, 1928) in Wahrheit das Additionstheorem für die hyperbolischen Arcus-Tangens von v_1/c und v_2/c. Für $v_1 = v_2 = \frac{c}{2}$ (beides sind wohlgemerkt „Unterlichtgeschwindigkeiten“) liefert das Additionstheorem, statt galileianisch $\frac{c}{2} + \frac{c}{2} = c$, nur $\frac{4}{5} c$ und so allgemeiner für $v_1 = \frac{c}{n}$, $v_2 = c \cdot \frac{n-1}{n}$, was ebenfalls zusammen c ergeben müßte, nur $c \cdot \frac{n^2}{n^2 + n - 1}$. Dies Ergebnis beruht darauf, daß für die Summanden nicht die wirkliche, sondern eine durch die verschiedene „Zeitdilatation“ entstellte Zeit in Ansatz gebracht wird. Es werden also Geschwindigkeiten summiert, die mit verschiedenem Zeitmaß gebildet sind. Dies ist ungefähr ebenso unzulässig, wie wenn man z. B. Celsius- und Réaumurtemperaturen einfach ihrem Zahlwert entsprechend addieren wollte, ohne sie vorher auf dasselbe Maß zu bringen.

theorie 2. Aufl., 1917, S. 25): Uhren auf einem bewegten Körper „gehen infolge ihrer Bewegung langsamer als im Zustand der Ruhe".

Allein nach obiger Grundvoraussetzung der Relativitätstheorie müßte ($\cos\alpha$ ist immer $\gtrless 1$) eigentlich $\beta\cos\alpha$ in Formel (3) und erst recht β^2 gegen die Einheit verschwinden. Also müßte $\nu' = \nu$ sein. Das konnte nun allerdings die Relativitätstheorie nicht zugeben. Denn der Dopplereffekt ist eine unabweisbare astronomische Beobachtungstatsache. Erwiesen ist er dadurch, daß der Apex der Sonnenbewegung, aus den Eigenbewegungen („motus peculiares") der Fixsterne allein berechnet, mit großer Genauigkeit dieselben Koordinaten hat, wie wenn er allein aus den spektroskopisch (Dopplereffekt) ermittelten Radialgeschwindigkeiten der Fixsterne abgeleitet wird*.

§ 7. Die Relativitätstheorie war deshalb gezwungen, eine neue kunstvolle Theorie des Dopplereffekts zu schaffen, für die im einzelnen auf W. Pauli, Enc. Math. Wiss. V, 2, S. 628 ff., speziell S. 641 und 649 und H. Weyl, a. a. O. S. 178 verwiesen wird. Kurz ausgedrückt, beruft sich die Relativitätstheorie auf die Invarianz der Lichtphase, vermag aber damit den Galileianer aus zweierlei Gründen nicht zu überzeugen. Zunächst hat offenbar die Lichtphase mit dem vorliegenden Aberrationseffekt, einem rein kinematischen Problem, das von der Rücksichtnahme auf die eigentliche Natur der Lichtschwingungen bewußt und mit Recht völlig absieht, gar nichts zu tun. Weiterhin sind bekanntlich alle Invarianzen, von denen in der Relativitätstheorie die Rede ist, Invarianzen innerhalb einer vierdimensionalen Mannigfaltigkeit (M_4), d. h. der Minkowski-Welt, ohne deren gläubige Voraussetzung diese sämtlichen Invarianzen gegenstandslos werden. Unter Minkowski-Welt wird nach dem üblichen Sprachgebrauch** die relativistische Raumzeitwelt verstanden, die dadurch entsteht, daß dem Galileischen Raum (R_3) gewaltsam eine vierte sogenannte Zeitkoordinate angefügt wird. Damit wird der Zeit ihre Eigenschaft als unabhängige Variable entrissen, als welche sie im Verein mit den Koordinaten (verschiedenster Art) des Raumes zur Definition von „Bewegungen" sich bewährt hatte. Die Rolle der Zeit als unabhängiger Variablen der Analysis bzw. der Mechanik wurde zwangsweise einer künstlichen neuen Variablen zugewiesen, die eine

---

* Für das Nähere muß auf H. Kobold, Stellarastronomie, Enc. Math. Wiss. VI, 2 B, S. 328—351, 1926 verwiesen werden.

** Obwohl auf diesen Gedanken (einer vierten Dimension), der für die Physik von heute so folgenschwer geworden ist, zuerst nicht H. Minkowski, sondern M. Palágyi verfallen ist.

Funktion der alten „Klassischen Zeit", der Lichtgeschwindigkeit und der zufälligen speziellen Geschwindigkeit eines bewegten Punktes ist *.

Die Minkowski-Welt ist der Schauplatz zunächst nur der speziellen Relativitätstheorie, insofern es üblich geworden ist, mit diesem Namen nur diejenige relativistische M_4 zu bezeichnen, in der keinerlei Feld — weder Gravitationsfeld noch elektromagnetisches Feld — besteht. Sie ist in gewissem Sinne „allgemeiner" als die speziellen Bezirke der Welt in denen ein Feld besteht, d. h. als die Schauplätze der allgemeinen Relativitätstheorie.

§ 8. Es ist nicht überflüssig, daran zu erinnern, daß es eigentlich zwei verschiedene Minkowski-Welten gibt. In der einen ist die Zeitkoordinate $x_4 = ct$ (Minkowski-Welt A), in der anderen (Minkowski-Welt B) dagegen $x_4 = ct \cdot \sqrt{-1}$. So ganz nebensächlich ist dieser Unterschied keineswegs. Denn in der Minkowski-Welt A muß das vierdimensionale Linienelement ds angesetzt werden durch

$$\left.\begin{aligned} ds^2 &= dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 - dx_4^2 \\ \text{oder} \quad &= -dx_1^2 - dx_2^2 - dx_3^2 + dx_4^2, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

in der Minkowski-Welt B jedoch durch

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 + dx_4^2. \tag{5}$$

Damit nämlich erreicht die Relativitätstheorie, daß das Linienelement der Lichtbewegung Null wird.

Würde aber Formel (4) für die Welt B und (5) für die Welt A angewendet, so würde das Linienelement der Lichtbewegung offenbar $\pm ds = c \cdot dt \cdot \sqrt{2}$ **. Denn in der Welt A muß ja jedenfalls $dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 = dx_4^2$ sein. Woraus ganz deutlich hervorgeht, daß x_4 gar keine „Zeit" ist, sondern eine „Lichtstrecke" darstellt, die dem R_3 willkürlich — anscheinend unter Nachwirkung des Aberrationsproblems, das auch für die Elektrodynamik bewegter Körper in Betracht kommt — hinzugefügt wurde. Und zwar in der Welt A als reelle, in der Welt B als imaginäre Koordinate, wodurch die Koordinatentransformation in beiden Welten sich verschieden gestaltet.

§ 9. Sollen aber die Formeln (4) und (5) das Linienelement nicht für die Bewegung von Lichtsignalen, sondern eines beliebigen Punktes

---

* $ds = dt \cdot \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ siehe oben § 4.

** Was die Relativitätstheorie anscheinend vermeiden will. Für den Galileianer wäre es indessen kaum bedenklicher als $ds = 0$.

darstellen, der sich in der Minkowski-Welt (A oder B) mit der gleichförmigen Geschwindigkeit $= v$ in ganz beliebiger Richtung bewegt*, so würde (4) zu

$$\pm ds^2 = c^2 dt^2 - v^2 dt^2 \tag{4a}$$

und (5) zu

$$ds^2 = -c^2 dt^2 + v^2 dt^2. \tag{5a}$$

Die Relativitätstheorie läuft daher auf die Forderung hinaus, daß $\pm (c^2 - v^2) dt^2$, folglich auch $\sqrt{1-\beta^2}\,.\,dt$ invariant** sei.

Wendet man (4) in der Welt B und (5) in der Welt A an, so wird für den bewegten Punkt

$$\pm ds^2 = (c^2 + v^2) dt^2. \tag{5b}$$

Der Galileianer hat gegen diese Formel keinerlei Bedenken. Da man offensichtlich dem Geschwindigkeitsvektor c jede beliebige Richtung, also auch diejenige senkrecht zu dem Vektor v geben kann, stellen aber die Formeln (4a), (5a), (5b) offenbar nichts anderes dar, als das Parallelogramm der Geschwindigkeiten, und zwar das zweier konstanter Geschwindigkeiten, deren Resultante offenbar wiederum eine Konstante ist.

Wird jedoch ein veränderliches v zugelassen — allgemeine Relativitätstheorie —, so entsteht aus der Forderung, $\pm ds^2 = (c^2 \pm v^2) dt^2$ sei invariant, ein durchaus willkürlicher Eingriff in die Dynamik, den der Galileianer ablehnt.

§ 10. Der zunächst ins Auge springende Unterschied zwischen der klassischen und der relativistischen Darstellung [Formel (3)] des Dopplereffekts besteht in dem Faktor $\sqrt{1-\beta^2}$ der letzteren, über den im § 5 bereits das Erforderliche*** gesagt wurde. Der Galileianer hält diesen Faktor in diesem Zusammenhang für ein Nebenprodukt der von seinem Standpunkt aus (Ablehnung der M_4) als inkorrekt angesehenen Behandlung des Aberrationsproblems.

Der sachlich wesentlichste Unterschied der beiden Darstellungen des Dopplereffekts ist, daß der Relativist die Geschwindigkeit der Lichtquelle („Stern") relativ zum Äther von der des Beobachters relativ zum Äther gar nicht unterscheidet, weil er die Existenz des Äthers, d. h. eines die Lichtschwingungen übertragenden Mittels leugnet. Eine sorgsame, scharf präzisierte galileianische Darstellung der Entstehung des

---

* D. h. nach galileianischer Auffassung bewegt sich der betreffende Punkt natürlich im R_3 mit der Geschwindigkeit v; im Schaubild der M_4 ist er eine „Weltlinie" und bewegt sich überhaupt nicht.

** ds ist also $\neq 0$, im Gegensatz zur Lichtbewegung.

*** Vgl. ZS. f. Phys. 50, 725 ff., 1928, namentlich S. 732, § 6.

Dopplereffekts, die angesichts der weiten Verbreitung relativistischer Ansichten vielfach gar nicht mehr genügend bekannt ist, scheint daher heutigentags nicht überflüssig zu sein.

Voraussetzung ist für den Galileianer hierbei: Die Lichtgeschwindigkeit wird zunächst als Konstante behandelt; ein bewegter Körper kann seine Translationsgeschwindigkeit v auf die Lichtgeschwindigkeit c nicht übertragen*.

Diese Hypothese ist indes etwas ganz anderes als die relativistische Hypothese $c + v = c$, die vom Galileianer abgelehnt wird, weil sie seinen Grundvorstellungen von der Mathematik widerspricht.

§ 11. Fall A: Stern und Beobachter**, beide relativ in Ruhe zum ruhenden Äther. Entfernung beider zur Zeit $t = 0$ sei D km, also wenn π'' die Parallaxe des Sterns in Bogensekunden ist,

$$D = \frac{1{,}494}{\pi'' . \sin 1''} \cdot 10^8 \text{ km}$$

(die Entfernung $\frac{1{,}494}{\sin 1''} \cdot 10^8 = 3{,}082 \,.\, 10^{13}$ km heißt bekanntlich Parsec oder Sternweite).

Lichtsignale (Lichtschwingungen von „momentaner", d. h. praktisch zu vernachlässigender Dauer), die auf dem Stern mit 1 Sek. Zwischenzeit Frequenz $\nu = 1$) gegeben werden, treffen bei dem Beobachter je nach D/c Sek. mit derselben Frequenz ein. Ebenso Signale mit beliebiger Frequenz ν. Kein Dopplereffekt.

§ 12. Fall B: Stern in Ruhe relativ zum Äther; Beobachter bewegt sich relativ zum Äther*** mit der Geschwindigkeit v_1 km/sec. Da der Beobachter in 1 Sek. v_1 km zurücklegt, die Geschwindigkeit der Signale relativ zum Beobachter $c - v_1$ ist, so kommt das erste der Sekunden-

---

* Oder doch nur auf ganz kurze Strecken, worauf dann die „normale", durch die Beschaffenheit des übertragenden Mittels (also Äthers) bedingte Lichtgeschwindigkeit wieder eintritt. Die sogenannte ballistische Theorie des Lichtes führt auf astronomische Widersprüche; vgl. u. a. Astron. Nachr. **232**, 239, 1928.

** Beobachter auf der Erde oder richtiger auf der Sonne, insofern es üblich ist, die Radialgeschwindigkeiten der Fixsterne von dem Einfluß der Relativbewegung der Erde um die Sonne von vornherein zu befreien. Ob eine Radialgeschwindigkeit auch von der (stellarstatistisch ermittelten) Sonnenbewegung relativ zum Sternsystem befreit und so zur „absoluten" Radialgeschwindigkeit gemacht wird, bedarf der Festsetzung von Fall zu Fall. Hier handelt es sich natürlich nicht um die absolute Radialgeschwindigkeit eines Sternes, sondern seine relative Geschwindigkeit zum Äther, wie es in den verschiedenen Fällen vorausgesetzt wird. Die Radialgeschwindigkeiten sind nach astronomischem Brauch positiv, wenn durch sie die Entfernung Stern–Sonne zunimmt.

*** Und natürlich auch relativ zum Stern.

signale $\frac{D}{c-v_1}$ Sek. nach seinem Abgang, das zweite $\frac{D+v_1}{c-v_1}$ Sek. nach seinem Abgang an, also nicht 1 Sek., sondern $1+\frac{v_1}{c-v_1}$ Sek. später als das erste. Die Periode der Signalgebung $P=\frac{1}{\nu}$ (hier also $=1$) wird daher scheinbar zu $P'=\frac{1}{\nu'}$ *, wobei

$$P':P=\frac{1}{\nu'}:\frac{1}{\nu}=\left(1+\frac{v_1}{c-v_1}\right):1=c:(c-v_1). \tag{6}$$

Da die Definitionsformel $\lambda\nu=c$, worin λ die wahre Wellenlänge ist, zu $\lambda'\nu'=c$ werden muß, sofern c als konstant vorausgesetzt ist, wird

$$\lambda':\lambda=\frac{1}{\nu'}:\frac{1}{\nu}=P':P=\frac{c}{c-v_1}, \tag{7}$$

und wenn $\lambda'=\lambda+\Delta\lambda$ $P'=P+\Delta P$ geschrieben wird, ist mit $\beta_1=\frac{v_1}{c}$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\frac{\Delta P}{P}=\beta_1+\beta_1^2+\beta_1^3+\cdots \tag{8}$$

Dies ist also bei positivem v_1 eine Rotverschiebung, bei negativem eine Violettverschiebung, deren Betrag sich von der entsprechenden Rotverschiebung um Glieder der Ordnung β_1^2 unterscheidet. Da der Relativist $c\pm v_1$ von c nicht unterscheiden will, müßte für ihn der Dopplereffekt ausbleiben. Würde v_1 den Wert c erreichen, so würden die Signale dauernd hinter dem Beobachter mit konstantem Abstand herlaufen, ohne ihn zu erreichen. Die scheinbare Frequenz ν' würde nach Null konvergieren, die Linienverschiebung nach Rot ins Unendliche rücken. Nebenbei bemerkt, erscheint es sehr fraglich, ob ein Elektron, dessen Translationsgeschwindigkeit c erreicht, seine Eigenschaft als Baustein der Materie behalten würde. Die Möglichkeit der Existenz von Materie mit Lichtgeschwindigkeit relativ zum Äther ist durchaus problematisch**. Nähert sich v_1 dem Betrag von c nur sehr stark, so würden Lichtwellen in schließlich immer länger werdende elektrische Wellen umgesetzt.

Für $v_1=-c$ wird $\nu'=2\nu$, $\lambda'=\frac{1}{2}\lambda$; die Linien des sichtbaren Spektrums würden annähernd restlos ins Ultraviolett wandern und wir würden den Stern nur vermöge seiner ultraroten Strahlung sehen können.

* Dies gilt selbstverständlich für ganz beliebige P und ν, also auch für Schwingungsdauern und Frequenzen von Lichtschwingungen auf der einen Seite, wie für sehr große P.

** Insofern kann auch der Galileianer c als eine allgemeine Grenzgeschwindigkeit anerkennen.

§ 13. Fall C: Der Beobachter ruht relativ zum Äther, der Stern bewegt sich mit der Geschwindigkeit v_2 relativ zum Äther (und relativ zum Beobachter). Vom Standpunkt des Galileianers aus ist es nicht richtig, daß genau dasselbe wie im Fall B stattfände*. Vielmehr erreicht das erste der Sekundensignale D/c Sek. nach seinem Abgang vom Stern den Beobachter, das zweite benötigt $\frac{D+v_2}{c}$ Sek., weil es statt des Weges D den Weg $D+v_2$ zurückzulegen hat und relativ zum Beobachter die Geschwindigkeit c hat. Folglich ist mit $\beta_2 = \frac{v_2}{c}$

$$P' : P = \frac{1}{\nu'} : \frac{1}{\nu} = \lambda' : \lambda = (1+\beta_2) : 1 \tag{9}$$

oder

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \beta_2. \tag{10}$$

Dies ist freilich nur um Beträge von der Ordnung β^2 verschieden vom Fall B, § 12, und Fall D, § 14. Selbst für sehr starke Linienverschiebungen, wie z. B. für $v_1 + v_2 = 1800$ km/sec (V. M. Slipher für den Spiralnebel N. G. C. 584) ist an sich a priori nicht zu entscheiden, ob die Verschiebung für die hier entwickelte Ableitung des Effekts oder eine vereinfachte Theorie spricht. Für $v_2 = c$ würden zwar alle Signale den Beobachter erreichen, aber die Wellenlängen würden infolge der Sternbewegung scheinbar verdoppelt. Bei $v_2 = -c$ würde der Stern zugleich mit seinem ersten Signal auf den Beobachter zulaufen. Da dann β_2 zu -1 würde, müßte die scheinbare Frequenz $\nu' \to \infty$ werden. Eine Ätherschwingung von ganz beliebiger Frequenz würde also in ein kontinuierliches Signal zusammenfließen, das der Beobachter aber wegen $\lambda' \to 0$ nicht sehen würde.

§ 14. Fall D: Der Beobachter hat relativ zum Äther die Geschwindigkeit v_1, der Stern dagegen seinerseits v_2. Die gegenseitige relative Geschwindigkeit ist $v = v_1 + v_2$. Das erste Sekundensignal trifft $\frac{D}{c-v_1}$ Sek. nach seinem Abgang ein, das zweite $\frac{D+v_1+v_2}{c-v_1}$ Sek. nach seinem Abgang. Es wird analog wie oben

$$P' : P = \frac{1}{\nu'} : \frac{1}{\nu} = \lambda' : \lambda = \frac{c+v_2}{c-v_1} = \frac{1+\beta_2}{1-\beta_1} \tag{11}$$

oder

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \beta_2 + \beta_1 + \beta_1^2 + \beta_1^3 + \cdots \tag{12}$$

* Wie es vereinfacht in den meisten Lehrbüchern steht. G. Mohorovičić in Gehreckes Handb. d. phys. Opt. II, 918, 1928 entwickelt dieselbe Ansicht wie Verfasser, jedoch mit Hilfe einer scheinbaren Lichtgeschwindigkeit c_1, die aber kein Objekt der unmittelbaren Beobachtung sein könnte.

$v_1 + v_2 = v$ kann auf unendlich viele Weisen zu c bzw. $-c$ werden. Mit $v_1 = v_2 = \frac{c}{2}$ wird $\lambda' = 3\lambda$, mit $v_1 = v_2 = -\frac{c}{2}$ wird $\lambda' = {}^1/_3$. Dies ist sozusagen ein galileianisches Gegenstück zum relativistischen Additionstheorem, besagt aber offenbar etwas ganz anderes. Der Relativist dagegegen müßte v_1 und v_2 nach seinem Additionstheorem addieren (siehe oben § 6). Sollen nebenbei bemerkt zwei unter sich gleiche Geschwindigkeiten relativistisch addiert die Summe c liefern, so müßten sie als x aus der Gleichung $\frac{2x}{1+\frac{x^2}{c^2}} = c$ bestimmt werden. Man findet $x = c$, so daß $c + c$ als „Summe" wiederum c ergeben würde.

Im Fall D wäre es belanglos, ob etwa der Äther auf der Verbindungslinie Stern–Beobachter eine Bewegungskomponente relativ zum absoluten Raum besäße, vorausgesetzt, daß eben v_1 und v_2 auf den Äther bezogen werden. Würde man aber die Geschwindigkeiten des Beobachters und des Sterns auf den absoluten Raum beziehen und mit w_1 bzw. w_2 bezeichnen (Vorzeichen wie Anmerkung zu § 11), und hätte ferner der Äther eine vom Stern nach dem Beobachter gerichtete Geschwindigkeitskomponente $= a$, so wäre offenbar $v_1 = w_1 - a$ und $v_2 = w_2 + a$. Daher wäre statt (11)

$$P' : P = \frac{1}{\nu'} : \frac{1}{\nu} = \lambda' : \lambda = \frac{c + w_2 + a}{c - w_1 + a}, \qquad (13)$$

d. h. wenn die Geschwindigkeiten auf den absoluten Raum statt auf den Äther bezogen werden, behält die alte Formel ihre Geltung, nur hat an die Stelle der Lichtgeschwindigkeit c die Summe $c + a$ zu treten*. Die Komponente a dürfte, wenn sie überhaupt existiert, von der Größenordnung v sein und müßte, da der hypothetische Ätherwind eine bestimmte Orientierung im Raume haben müßte, von den sphärischen Koordinaten des Fixsterns abhängen. Die Linienverschiebung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ würde statt $\simeq \frac{v}{c}$ zu $\simeq \frac{v}{c}\left(1 - \frac{a}{c}\right)$, also um einen Betrag von der Ordnung β^2 geändert, der nicht durch die Beobachtung verbürgt werden kann.

§ 15. Es ist nicht ganz überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die wahre Periode eines (visuellen oder spektroskopischen) Doppelsterns oder auch die Lichtperiode eines veränderlichen Sterns, der nicht als Doppelstern zu deuten ist, sofern der Schwerpunkt des Systems eine

* Die natürlich für den Relativisten wiederum von c nicht zu unterscheiden wäre.

Radialgeschwindigkeit $v = v_1 + v_2$ besitzt, die scheinbare Periode P' vortäuschen muß. Aus dieser wird durch Umkehrung der Formeln (6), (9), (11) die wahre Periode P ermittelt*. Zu bemerken wäre, daß für diese Aberrationserscheinung die relativistische Hypothese von der Invarianz der Lichtphase nicht geltend gemacht werden kann.

§ 16. Eine veränderliche Periode eines Doppelsterns oder eines veränderlichen Sterns kann ihre Ursache in der Veränderlichkeit der Radialgeschwindigkeit des Schwerpunkts des Systems haben. Denn wenn in der genäherten Formel $\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{P'}{P} = 1 + \frac{v}{c}$ an die Stelle von v die Größe $v + \Delta v \,.\, t$ (t z. B. in Jahren ausgedrückt) gesetzt wird, so tritt P'' an die Stelle von P' ($P'' = P' + \Delta P' \,.\, t$). Offenbar ist

$$\frac{P''}{P} = \frac{P\left(1 + \frac{v}{c}\right) + \Delta P' \,.\, t}{P} = 1 + \frac{v}{c} + \frac{\Delta v \,.\, t}{c}$$

oder

$$\frac{\Delta P'}{P} = \frac{\Delta v}{c} \quad \text{bzw.} \quad \Delta v = c \cdot \frac{\Delta P'}{P}. \tag{14}$$

Der jährlichen Periodenänderung $\Delta P' = 9{,}16 \,.\, 10^{-7}$ Tage würde bei $P = 5{,}366\,377$ Tage** die jährliche Änderung der Radialgeschwindigkeit $\Delta v = 3 \,.\, 10^5 \cdot \frac{9{,}16 \,.\, 10^{-7}}{5{,}366} = 0{,}0512$ km/sec entsprechen. Natürlich können auch noch andere Ursachen eine Änderung der Periode bewirken. Ganz besonders bei den Cepheiden.

§ 17. Alle vorstehenden Betrachtnngen sind, ebenso wie auf die Optik, auch auf die Akustik anwendbar, da es völlig genügt, die Wellen einfach als „periodische Vorgänge" aufzufassen, ohne auf die eigentliche Physik der Wellen einzugehen. Es handelt sich lediglich um „Signalgeschwindigkeit". Es sei absolute Windstille und konstante*** Schallgeschwindigkeit vorausgesetzt und angenommen, daß die Mitnahme der atmosphärischen Luft durch den bewegten Körper vernachlässigt**** werden darf. Also $c = 0{,}3378$ km/sec, $v \ll c$.

Der Fall B wäre in der Akustik experimentell verwirklicht durch die Annahme: „Signale" vom Bahwärterhause aus. Beobachter im fahrenden

---

* So verfährt die Astronomie bei den Bahnbestimmungen der spektroskopischen Doppelsterne, vgl. z. B. das Referat von F. C. Henrotau im Handbuch der Astrophysik, herausgegeben von G. Eberhard u. a., Bd. VI, 2, 1928, S. 363 ff.

** Werte für δ Cephei nach H. Ludendorff im zitierten Handb. d. Astrophys. VI, 2, S. 198.

*** Was sie bekanntlich nicht ist.

**** Was z. B. bei Geschossen von Schußwaffen unzulässig wäre.

Zuge, dessen Geschwindigkeit 0,0278 km/sec ist. Wird vom Bahnwärter der Ton a_1 (Frequenz $\nu = 435{,}0$) gegeben, so wird $\nu' = \frac{c - v}{c} \cdot \nu$, d. h. für $v = -0{,}0278$ wird $\nu' = 470{,}8$ (Ton zwischen ais_1 und h_1) für $v = +0{,}0278$ wird $\nu' = 399{,}2$ (Ton zwischen g_1 und gis_1). Beim Vorbeifahren springt also der im Zuge gehörte Ton um etwa 3 „halbe" Töne herunter. Analog ergeben sich der akustische Fall C und D. Ich habe diesen längst bekannten akustischen Vorgang nur deshalb erwähnt, um darauf hinzuweisen, daß es sich bei allen diesen „Aberrationserscheinungen" einfach um gewöhnliche kinematische Probleme handelt, nicht um die Physik des Äthers oder der Atmosphäre.

Ebenso wie die Relativitätstheorie zu einer auf ihrer Minkowski-Welt beruhenden „Lichtgeometrie" gelangt ist, könnte man eine „Schallgeometrie" auf Grund einer ad hoc ersonnenen „akustischen Minkowski-Welt" einführen, die statt auf der Lichtgeschwindigkeit auf der Schallgeschwindigkeit begründet wäre. Der Einwand, daß die Schallgeschwindigkeit keine Konstante ist, ist nicht stichhaltig, weil die Voraussetzung, die Lichtgeschwindigkeit sei eine solche, ebenfalls in keiner Weise bewiesen ist.

§ 18. Im Gegenteil wäre es immerhin denkbar, daß der Äther in verschiedenen Gegenden des Weltraums verschiedene Beschaffenheit (verschiedene „Dichte" oder verschiedene „Elastizität") haben könnte, so daß auch die Lichtgeschwindigkeit verschieden ausfallen müßte. An und für sich erscheint es beinahe natürlicher, daß der Äther im Zentrum eines Sternhaufens anders beschaffen wäre, als an der Peripherie oder außerhalb. Würde sich ein Himmelsobjekt in einer uns sehr fernen Gegend des Weltraums, wo die Geschwindigkeit des Lichts nicht c, sondern c_3 wäre, mit der Geschwindigkeit v_3 relativ zum Äther bewegen, würde sich die dortige Modifikation des Äthers in Richtung nach dem Beobachter (Sonne) hin in einer Ausdehnung von D_3 km erstrecken, worauf dann D_2 km „normalen" Äthers, d. h. des Äthers unseres engeren Sternsystems folgen würde, so daß die Gesamtentfernung des Himmelsobjekts $D = D_3 + D_2$ wäre, dann würde das erste Sekundensignal $\frac{D_3}{c_3} + \frac{D_2}{c}$ Sek., das zweite $\frac{D_3 + v_3}{c_3} + \frac{D_2}{c}$ Sek. benötigen usf. Es wäre also*

$$P' : P = \frac{1}{\nu'} : \frac{1}{\nu} = \lambda' : \lambda = 1 + \beta_3 \quad \text{mit} \quad \beta_3 = \frac{v_3}{c_3}, \qquad (15)$$

* Die wahre Freqnenz ν muß dabei als absolut konstant, auch beim Passieren von der Schicht D_3 zur Schicht D_2 angenommen werden. Für den Galileianer besteht indes kein vernunftgemäßer Anlaß für eine Änderung des Tempos der Signale; außer „scheinbar" eben durch Formel (15).

d. h. $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{v_3}{c_3}$. Wäre somit c_3 kleiner als c, z. B. $c_3 = \alpha c$ (α ein echter Bruch), so würde einer bestimmten Linienverschiebung, der wir die Radialgeschwindigkeit v zuordnen, eine wahre Radialgeschwindigkeit von nur αv km/sec entsprechen. Ich spreche diese ungewöhnliche, aber nicht schlechthin unmögliche Hypothese mit aller Zurückhaltung aus. Sie würde gestatten, die auffallend hohen, fast durchweg positiven Radialgeschwindigkeiten der Spiralnebel auf geringere Beträge herabzudrücken. Allerdings wären, falls das Sonnensystem nicht weit vom Zentrum einer Sternanhäufung steht, abgesehen von obiger gewagten Hypothese auch andere Gründe für sehr große zentrifugale Geschwindigkeiten sehr ferner Objekte beizubringen. Wie groß die Ausdehnung der Ätherschicht D_3 im Verhältnis zur Gesamtentfernung D ist, spielt keine Rolle, sofern nur D_3 so groß ist, daß bei negativer Radialgeschwindigkeit das Objekt nicht innerhalb eines kürzeren Zeitraums in die Schicht D_2 gelangt. Handelt es sich um positive Radialgeschwindigkeiten und würde „nach außen hin" die Lichtgeschwindigkeit immer mehr zunehmen, so müßten die spektroskopisch ermittelten scheinbaren Radialgeschwindigkeiten mit der Zeit immer mehr zunehmen, auch wenn die wahren Geschwindigkeiten sich nicht ändern. Umgekehrt bei negativen Radialgeschwindigkeiten.

§ 19. Andererseits würde bei der Annahme, daß in der näheren Umgebung eines Fixsterns die Lichtgeschwindigkeit c_4 größer* als c wäre, der Stern sich zunächst in einer Ätherschicht D_4 bewegen, worin $c_4 = \alpha c$ ($\alpha > 1$) ist, und es würde eine zu kleine Radialgeschwindigkeit, nämlich v statt αv ($\alpha > 1$) vorgetäuscht. Allerdings müßten hierbei unwahrscheinlich große Beträge von α angenommen werden, um merkliche Effekte zu bewirken. Die geringfügigen Änderungen der Lichtgeschwindigkeit, mit denen die Lichtablenkung am Sonnenrande dargestellt** werden kann, würden die Radialgeschwindigkeiten nicht merklich beeinflussen. Dagegen wäre mit der Hypothese des § 18 die wichtigste Grundlage der Relativitätstheorien erschüttert. Ganz abgesehen davon, daß der Galileianer die Anwendung der (in sich mathematisch unanfechtbaren) Invariantentheorie auf ein vierdimensionales Kontinuum für unzulässig halten muß. Denn nach seiner Ansicht existiert dieses gar nicht*** und kann gar nicht existieren, weil nämlich die neue vierte Dimension

---

* Es bleibe dahingestellt, ob infolge der Gravitation großer Massen oder infolge der starken Strahlung verschiedenster Wellenlängen.

** Vgl. ZS. f. Phys. **51**, 758, 1928.

*** Dem Galileianer erscheint die Vorstellung des Äthers erträglicher als die der M_4.

der Relativitätstheorie nicht die Zeit ist, sondern auf der immerhin noch nicht restlos erforschten Bewegung des Lichts der Lichtfortpflanzung beruht.

§ 20. Die alte klassische „Zeit" des Galileianers, die von der noch ungenügend bekannten Lichttheorie ebenso unabhängig ist, wie von der rein zufälligen Geschwindigkeit v eines speziellen materiellen Körpers, erscheint, als „unabhängige Variable" im Sinne der Analysis mit den drei Koordinaten des R_3 in Beziehung gesetzt, fraglos vertrauenerweckender als die „Eigenzeit" usw. des Relativisten. Der Galileianer glaubt auf seinem Wege zu einer objektiveren Kinematik, Dynamik und Astronomie zu gelangen, als auf dem Wege relativistischer Vorstellungen. Denn diese belasten den Zeitbegriff mit sozusagen subjektiven oder doch individuellen Faktoren (v und c), die, um einen juristischen Ausdruck zu gebrauchen, „nicht zum Beweisthema gehören", sondern genau betrachtet aus den „Aberrationserscheinungen", also aus „Quasivorgängen" herausgearbeitet worden und aus der Ätherphysik fast unmerklich in die Mechanik materieller Körper eingedrungen sind. Der Galileianer mißt seine Zeit nicht mit abstrakten relativistischen „Uhren", die nach der Lichtfortpflanzung, nach ihrer eigenen Relativbewegung und schließlich sogar nach der Gravitation gehen, sondern nach einer konkreten Uhr, aus deren Gang jeder fremdartige Einfluß, auch der der Gravitation*, soweit die Wissenschaft dies verbürgen kann, jedenfalls bis auf verschwindende Beträge, ausgeschaltet ist, also die „objektive Zeit" liefert: nämlich nach der Erdumdrehung. Er, und übrigens auch der Relativist, sucht in Praxis dieser Uhr durch seine künstlichen Uhren** möglichst nahe zu kommen.

Der Galileianer ist sich dabei wohl bewußt, daß die Periode der Erdumdrehung ganz gewiß keine Konstante für alle Zeiten ist, aber er vertritt die Auffassung, daß sie dem Ideal einer „objektiven" Uhr am nächsten kommt. Sollte man auf Grund der Beobachtung anderer Himmelsvorgänge einen merklichen Betrag einer Änderung der Rotationsgeschwindigkeit ermitteln, so wird der Galileianer sein Zeitmaß als das der Erdrotation für eine bestimmte Epoche definieren.

§ 21. Endlich sei gestattet, noch folgendes hinzuzufügen: Entspricht die Minkowski-Welt (A oder B) nicht der Wirklichkeit, so entspricht ihr auch die Welt der Allgemeinen Relativitätstheorie, kurz ausgedrückt

---

* Die Sonnenuhren vergangener Zeiten enthielten noch den störenden Einfluß der Gravitation.

** Die Frage dürfte schwer zu entscheiden sein, ob die relativistische Anschauung dahin geht, daß auch künstliche Uhren nach relativistischen Gesetzen gehen, und zwar automatisch und ohne daß der Galileianer es bemerken könnte.

die Einstein-Grossmannsche Welt*, nicht. Denn sie ist nur ein Sonderfall der Minkowskischen, indem sie nämlich überdies das Gravitationsfeld eines beliebigen Fixsterns enthält.

Wenn m der sogenannte Gravitationsradius** der allgemeinen Relativitätstheorie, r die Entfernung des betrachteten Punktes vom Gravitationszentrum ist, so kann man kurz sagen: Sowohl für $m \to 0$, als für $r \to \infty$ „konvergiert" die Einstein-Grossmann-Welt nach der Minkowski-Welt.

Ganz dasselbe gilt aber auch für die Welt der neuesten Arbeit A. Einsteins, die ich der Kürze wegen Einstein-Grommer-Welt nennen*** will. Auch die Einstein-Grommer-Welt konvergiert für $m \to 0$, $r \to \infty$ nach der Minkowski-Welt.

Alle grundsätzlichen Bedenken des Galileianers gegen die beiden Minkowski-Welten erstrecken sich daher implizite auch auf die Einstein-Grossmann-Welt, ebenso wie auf die Einstein-Grommer-Welt. Denn die neue „Einheitliche Feldtheorie" unterscheidet sich von der allgemeinen Relativitätstheorie in der Hauptsache nur dadurch, daß an die Stelle des im absoluten Differentialkalkül sonst mit

$$\Gamma^{\mu}_{\alpha\beta} = \Gamma^{\mu}_{\beta\alpha} \tag{16}$$

bezeichneten wohlbekannten Symbols, das in α und β symmetrisch ist, das entsprechende neue Symbol

$$\Delta^{\mu}_{\alpha\beta}$$

tritt, das in α und β nicht symmetrisch ist. A. Einstein hat einen neuen Tensor A durch die Definitionsgleichung

$$A^{\alpha}_{\mu\nu} \equiv \Delta^{\alpha}_{\mu\nu} - \Delta^{\alpha}_{\nu\mu} \tag{17}$$

eingeführt. Dieser Ausdruck wäre, wenn statt des neuen Symbols Δ das alte Γ wieder einträte, identisch Null. Die dritte Relativitätstheorie beruht also im wesentlichen darauf, daß sie mit einer Funktion arbeitet, die in der zweiten Relativitätstheorie identisch Null gewesen war.

Ludwigsburg, 30. März 1929.

---

* Ich wähle diesen Ausdruck unter Bezugnahme auf A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie 1916, S. 6, da der Name Einsteinsche Welt (Einsteinsche Zylinderwelt; vgl. z. B. H. Weyl, a. a. O. S. 293) schon eine bestimmte andere Bedeutung hat.

** Vgl. z. B. H. Weyl, a. a. O. S. 254.

*** Ohne damit einer etwaigen Priorität von Herrn Dr. H. Müntz in den Weg treten zu wollen. Der Gravitationsradius m muß natürlich in dieser neuen Welt eine erweiterte Bezeichnung erhalten, die das elektromagnetische Feld mit einschließt. Vgl. A. Einstein, Sitzungsber. Berlin vom 10. Jan. 1929 (Sonderabdruck ausgeg. 30. Jan. 1929, S. 8).

Zur Dichten- und Gestaltsbestimmung submikroskopischer Probekörper.

(Versuche im inhomogenen elektrischen Felde.)

Von **Georg Placzek** in Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Januar 1929.)

Es wird gezeigt, daß sich aus dem Verhalten ungeladener metallischer Probekörper im inhomogenen elektrischen Felde ein Kriterium für Kugelgestalt und kompakte Struktur gewinnen läßt. Es gelingt, ein geeignetes Feld herzustellen und mit Ölteilchen unter Voraussetzung der Ladung auszumessen. Messungen an Silber und Quecksilber werden mit den Ergebnissen der Evakuierungsmethode verglichen. Für dielektrische Kugeln ermöglicht das Verfahren eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten. Messungen an Öl zeigen, daß sich die Teilchen wie leitende Kugeln verhalten. Hierfür wird eine Erklärung zu geben versucht.

§ 1. Die Frage nach der Dichte und Gestalt submikroskopischer Probekörper war in letzter Zeit wiederholt Gegenstand der Diskussion*, insbesondere im Hinblick auf die Ladungsbestimmung. Ganz abgesehen hiervon ist jedoch das Problem auch von allgemeinem Interesse für die Kolloidphysik, da die Beschaffenheit gasförmiger und flüssiger Sole zum großen Teil durch die Struktur der Einzelpartikel bestimmt wird.

Für die Ladungsmessung kommt es vor allem darauf an, zu entscheiden, ob die Voraussetzung kugelförmiger Gestalt und normaler Dichte erfüllt ist oder nicht. Hierzu diente bisher in erster Linie das sogenannte Evakuierungsverfahren, das das Produkt $A^2\sigma$ (A Konstante des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes, σ Dichte) liefert. Außer verschiedenen Unbestimmtheiten, von denen später noch die Rede sein wird, haftet diesem Verfahren vor allem der Mangel an, daß es zur Ermittlung von vier Unbekannten (A, σ, a, e) nur drei Gleichungen liefert, was auch von Ehrenhaft** wiederholt betont worden ist. Hieran ändern auch alle neuen Untersuchungen nichts. Insbesondere ist es bei Abweichungen von dem als normal betrachteten Wert der $A^2\sigma$ nicht möglich zu entscheiden, worin die Abweichung begründet ist. Ein graphisches Verfahren von Mattauch*** führt, wie im wesentlichen

---

* Literatur bei W. Gerlach, Art. Elektronen in Handb. d. Phys. XXII.

** Vgl. z. B. F. Ehrenhaft, Naturwissensch. **10**, 980, 1922.

*** J. Mattauch, ZS. f. Phys. **37**, 803, 1926; **40**, 551, 1926; s. a. F. Ehrenhaft, ebenda **37**, 816, 1926; **41**, 708, 1927.

Reiss* gezeigt hat, in der vorliegenden Form nicht zum Ziele. Die Beobachtung der Teilchen im magnetischen Felde** gestattet nur die Entscheidung über die Massensuszeptibilität, was von einem anderen Gesichtspunkte aus Interesse hat, zur vorliegenden Frage aber keinen neuen Beitrag liefert.

Aussagen über die Gestalt wurden auch aus optischen Methoden deduziert, namentlich aus Photographien niedergeschlagener Probekörper im weißen und ultravioletten*** Licht. Für nicht allzu kleine Probekörper (a etwa $3 \cdot 10^{-5}$) kann man auf diesem Wege verläßliche Ergebnisse erhalten. Bedenkt man jedoch, daß die kleinste noch getrennt wahrnehmbare Distanz (Wellenlänge durch doppelte Apertur) bei Anwendung höchster Apertur und ultravioletten Lichtes $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ beträgt, so ist es klar, daß das Bild eines Probekörpers, dessen Dimensionen dieser Größe bereits nahekommen, nur die Feststellung gestatten kann, ob annähernd allseitige Symmetrie vorliegt oder eine Richtung stark bevorzugt ist****. Aussichtsreich erscheint in diesem Gebiet bei entsprechender Vervollkommnung der Technik die Formbestimmung durch Beobachtung der Polarisation des von den Probekörpern abgebeugten Lichtes †.

Eine wichtige Aussage über die Dichte gestattet die Röntgenspektroskopie ††. So finden z. B. Bredig und Allolio durch Gitteruntersuchung dünner Niederschläge in Gasen kolloidal zerstäubter Metalle die normale Gitterkonstante. Hierdurch ist gezeigt, daß die Dichte des Teilchenmaterials die makroskopische ist, die mittlere Dichte des Teilchens (wie sie z. B. für die Massenbestimmung in Betracht kommt) kann daher niemals größer als die normale sein; kleinere Teilchendichte ist auf Hohlräume, wie sie bei unregelmäßiger Gestalt oder Koagulierung auftreten können, zurückzuführen. In diesem Sinne haben kleine Dichten,

---

* M. Reiss, ZS. f. Phys. **39**, 631, 1926.

** F. Ehrenhaft und E. Wasser, ebenda **40**, 42, 1926.

*** F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **16**, 227, 1915; ZS. f. Phys. **37**, 820, 1926; H. S. Patterson und R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 312, 1926.

**** Dies läßt sich aber schon, bei einiger Übung, durch Beobachtung des Mattbildes im Dunkelfelde feststellen. Auch der Vergleich der Beweglichkeiten, bei freiem Fall und bei Steigen im elektrischen Felde bei verschiedenen Feldstärken liefert hierfür ein Kriterium.

† R. Gans, Ann. d. Phys. **62**, 331, 1920; M. A. Schirmann, Phys. ZS. **23**, 441, 1922.

†† Vgl. z. B. P. Scherrers Darstellung in Zsigmondys Kolloidchemie, 4. Aufl., 1922; G. Bredig und R. Allolio, ZS. f. phys. Chem. **126**, 41, 1927.

wie sie von Bär* und von Mattauch** unter Voraussetzung normaler Cunninghamscher Konstanten berechnet worden sind, nichts Unwahrscheinliches an sich.

Die Dichten koagulierter Teilchen haben Patterson und Whytlaw-Gray*** unter Voraussetzung der Ladung bestimmt. Die Berechtigung der Anwendung des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes auf die Bewegung unregelmäßiger Körper wird unter Hinweis auf eine Untersuchung von Cunningham über den Fall mehrerer Kugeln hergeleitet. Die Voraussetzung der Ladung ist heute, nach Ansicht des Verfassers, bereits als prinzipiell berechtigt anzusehen, dagegen erscheint die Richtigkeit des Ansatzes $A = 0{,}864$ (Millikanscher Ölwert) für Körper beliebiger Gestalt fraglich. Zum mindesten überlegt man leicht an Hand der strengen Ableitung****, daß für nicht kugelförmige Körper der Absolutwert von A ein beträchtlich anderer sein kann als für Kugeln.

Angesichts des geschilderten Tatbestandes erschien es wünschenswert, das Problem von einer neuen Richtung anzugehen. Es wird nun in vorliegender Arbeit versucht, durch Messung der Kraft, die ungeladene Probekörper im inhomogenen elektrischen Felde erfahren und die, im Gegensatz zum analogen magnetischen Fall, stark gestaltsabhängig ist, neue Aufschlüsse über Dichte und Gestalt zu erhalten. Es sollen nun zunächst im folgenden Abschnitt die theoretischen Grundlagen der Methode entwickelt werden.

§ 2. Die Kraft des Feldes auf eingebrachte Körper. Die Berechnung der ponderomotorischen Kraft, die ein gegebenes elektrostatisches Feld auf eingebrachte Körper ausübt (wir wollen uns im folgenden auf starre, isotrope Körper beschränken), zerfällt in zwei Teile: 1. Ermittlung des Feldes, d. h. der durch den Körper hervorgerufenen Änderung des ursprünglich gegebenen Feldes; 2. Bestimmung der Kraft aus dem Felde.

Die Ermittlung des Feldes führt auf folgendes Problem†:

Sei das ursprünglich gegebene Feld

$$\mathfrak{E}_0 = -\operatorname{grad} V,$$

das modifizierte Feld

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi,$$

und definieren wir ein Zusatzpotential U, so daß

$$V + U = \varphi. \tag{1}$$

* R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922.
** J. Mattauch, ZS. f. Phys. **82**, 439, 1925.
*** Patterson u. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 302, 1926.
**** P. S. Epstein, Phys. Rev. (2) **22**, 1, 1923.
† Vgl. z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, 2. Aufl., 1927, S. 30 f.

Sei ferner der ganze Raum, soweit er in Betracht kommt, von einem homogenen Dielektrikum ausgefüllt, dessen Dielektrizitätskonstante (DK.) ε_0 wir gleich 1 setzen, bis auf das Gebiet, das von dem eingebrachten Körper (den wir zunächst als homogenes Dielektrikum, DK. ε, voraussetzen) eingenommen wird, so erfüllt das Zusatzpotential U an der Begrenzung von τ die Bedingungen

$$U_i = U_a, \tag{2a}$$

$$(\varepsilon - 1)\frac{\partial V}{\partial n} + \varepsilon\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_i - \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_a = 0. \tag{2b}$$

Im ganzen Raume ist $\Delta U = 0$, im Unendlichen verschwindet U. (2c)

Die so formulierte inhomogene Randwertaufgabe ist nur für wenige Körperformen und speziell vorgegebene Fälle explizit gelöst; wir werden später einige solche Fälle diskutieren; um jedoch Einblick in den Zusammenhang zwischen Kräften und Gestalt zu bekommen, werden wir einen anderen Weg gehen müssen. Hier bemerken wir noch: Das Feld für den Fall, daß der eingebrachte Körper ein ungeladener Leiter ist, erhalten wir, wie E. Cohn durch Vergleich der Randbedingungen gezeigt hat, wenn wir $\varepsilon = \infty$ setzen. Wir werden von dieser Rechenregel häufig Gebrauch zu machen haben, dabei aber stets im Auge behalten, daß hierdurch über die wirkliche DK. der Metalle nichts ausgesagt wird *.

Die Bestimmung der Kraft kann grundsätzlich so geschehen, daß man an der Grenzfläche des (starren) Körpers über die Maxwellschen Spannungen integriert, einfacher erweist es sich meist, die Änderung der Feldenergie zu betrachten, die durch die Einbringung des Körpers verursacht wird. Nach dem Prinzip der virtuellen Arbeit ist dann die Kraft gegeben als negativer Gradient der Energieänderung

$$E = \frac{1}{8\pi}\left\{\int (\mathfrak{E}\,\mathfrak{D})\,d\tau - \int (\mathfrak{E}_0\,\mathfrak{D}_0)\,d\tau\right\},$$

wobei die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Durch geeignete Umformung ** erhält man

$$E = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}\int \left(\mathfrak{E}\,\mathfrak{E}_0\right) d\tau, \tag{3}$$

---

* Auch als Rechenregel gilt das Gesagte nur für unseren speziellen Fall. Für andere (nichtstatische) Probleme ergibt sich der Fall des Leiters für $\varepsilon = 0$; vgl. z. B. A. Lampa, Wiener Ber. **115** [2a], 1659, 1906.

** Siehe z. B. E. Cohn, l. c. Es ist wichtig, zu beachten, daß bei dieser Umformung der Vektor $\mathfrak{D} - \mathfrak{D}_0$ als quellenfrei betrachtet ist, also vorausgesetzt

wo jetzt nunmehr über das vom Körper erfüllte Gebiet zu integrieren ist. Nur in diesem Gebiete also ist die Kenntnis der ursprünglichen und der modifizierten Feldstärke notwendig.

Wir wollen nun untersuchen, ob sich über die Abhängigkeit der elektrischen Energie eines Körpers* von der Gestalt allgemeine Aussagen machen lassen, und betrachten zunächst den Zusammenhang der Größen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{E}_0$. Der eingebrachte Körper befinde sich zunächst im Grundfelde V_1, woselbst er ein [durch (2) bestimmtes] Zusatzpotential U_1 hervorrufe. Denken wir uns nun das Grundfeld im ganzen Raum mit der Konstanten k multipliziert ($V_2 = k V_1$), so werden in diesem Falle die Bedingungen (2) durch ein Zusatzpotential U_2 erfüllt, das der Gleichung

$$U_2 = k U_1$$

genügt. Es ist also

$$U = V \cdot c(x, y, z). \tag{4}$$

Die Ortsfunktion $c(x, y, z)$ ist, für ein vorgegebenes Feld, durch Größe und Gestalt des eingebrachten Körpers und seine Orientierung zum Felde bestimmt.

Aus (4) folgt durch Differentiation unter Berücksichtigung von (1):

$$\mathfrak{E} = c' \mathfrak{E}_0 - V \operatorname{grad} c' \quad (c' = c + 1), \tag{4a}$$

was sich für den Fall, daß das Grundfeld homogen ist ($V = -\alpha x$, $\alpha = \mathfrak{E}_0$), auf

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \mathfrak{E}_{0x}\left(c' + x\frac{\partial c'}{\partial x}\right) \\ \mathfrak{E}_y &= \mathfrak{E}_{0x} \cdot x\frac{\partial c'}{\partial y} \\ \mathfrak{E}_z &= \mathfrak{E}_{0x} \cdot x\frac{\partial c'}{\partial z} \end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

reduziert, wenn wir die X-Achse unseres Koordinatensystems in die Richtung von $\mathfrak{E}_0$ legen. Die Energie wird dann

$$E = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}\int (\mathfrak{E}\mathfrak{E}_0)\, d\tau = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}\mathfrak{E}_0^2 \int \frac{\partial c' x}{\partial x}\, d\tau \tag{5}$$

proportional $\mathfrak{E}_0^2$.

Denken wir uns nun den eingebrachten Körper (τ_1) im homogenen Felde durch einen anderen (τ_2) von gleicher Gestalt, aber m-fachem

---

wird, daß der eingebrachte Körper die Verteilung der wahren Ladungen nicht verändert. Diese Voraussetzung ist in Strenge nicht erfüllbar, gilt aber mit beliebiger Annäherung stets dann, wenn alle Leiter sich in großer Entfernung von dem betrachteten Körper befinden.

* Als solche wollen wir stets den Ausdruck (3) verstehen.

Volumen ersetzt, und fragen wir nach dem Zusatzpotential $U^{(2)}$, das der letztere (im gleichen Felde) hervorruft, so genügen wir den Bedingungen (2) [(2a) und (2b) gelten jetzt längs der neuen Grenzfläche)], wenn wir setzen

$$U^{(2)}(x', y', z') = m^{1/3} U^{(1)}(x, y, z), \quad x' = m^{1/3} x,\ y' = m^{1/3} y,\ z' = m^{1/3} z.$$

Da nun $$V(x', y', z') = -\alpha m^{1/3} x = m^{1/3} V(x, y, z),$$

so wird wegen (4)

$$c^{(2)}(x', y', z') = c^{(1)}(x, y, z).$$

Hieraus ergibt sich leicht

$$\frac{\partial x' c^{(2)'}(x', y', z')}{\partial x'} = \frac{\partial x c^{(1)'}(x, y, z)}{\partial x}$$

und

$$\int_{\tau_2} \frac{\partial x' c^{(2)'}(x', y', z')}{\partial x'} dx' dy' dz' = m \int_{\tau_1} \frac{\partial x c^{(1)'}(x, y, z)}{\partial x} dx dy dz.$$

Das Volumintegral in (5) wird somit selbst dem Volumen proportional. Wir erhalten so schließlich für die Energie eines in ein homogenes Feld gebrachten Körpers*

$$E = -F V \mathfrak{E}_0^2, \tag{6}$$

proportional dem Volumen V und dem Quadrat der Feldstärke. Der Proportionalitätsfaktor F enthält die Abhängigkeit von der Gestalt und Orientierung zum Felde, sowie der DK., welch letztere Abhängigkeit jedoch bei Leitern entfällt.

Für die Berechnung der Kraft, die ja nur im inhomogenen Felde auftritt, können wir den Ausdruck (6) dann zugrunde legen, wenn der eingebrachte Körper so klein ist, daß $\mathfrak{E}_0$ in dem von diesem erfüllten Raume als konstant betrachtet werden darf. Dann wird

$$\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} E = +F V \operatorname{grad} \mathfrak{E}_0^2. \tag{7}$$

Unser Problem reduziert sich also auf die Untersuchung der Größe F. Hierbei haben wir nun, je nach der Größe von $(\varepsilon - 1)$ drei charakteristische Fälle zu unterscheiden:

1. $(\varepsilon - 1) \sim 1$. Allgemeiner Fall des Dielektrikums. $\mathfrak{E}$ kann von $\mathfrak{E}_0$ hier stark verschieden sein. F ist gestalts- und durch die DK. auch materialabhängig.

2. $(\varepsilon - 1) \gg 1$. Fall des Leiters. Hier verschwindet $\mathfrak{E}$ im Innern und daher auch $\int (\mathfrak{E}, \mathfrak{E}_0) d\tau$, die Energie $E = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \int \left(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}_0\right) d\tau$

* Unter V wird im folgenden nicht mehr das Potential der Grundfelder, sondern das Volumen verstanden.

behält jedoch einen endlichen Wert, der dann nicht mehr von der DK. abhängt; also F unabhängig vom Material, abhängig von der Gestalt.

3. $(\varepsilon - 1) \ll 1$. Dieser Fall liegt bei den para- und diamagnetischen Körpern im Magnetfelde vor, da die mathematische Behandlung des magnetischen Problems, das dem uns beschäftigenden elektrischen Problem entspricht, genau analog ist und die magnetischen Suszeptibilitäten bei Ausschluß der ferromagnetischen Körper durchweg sehr klein gegen 1 sind. Wir können hier in (3) eben wegen der geringen Verschiedenheit von ε und 1 auch $\mathfrak{E}$ durch $\mathfrak{E}_0$ ersetzen, bei beliebiger Gestalt wird daher $F = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi}$ nur mehr materialabhängig. Hierauf beruht bekanntlich auch eine Reihe von Methoden zur Messung der magnetischen Suszeptibilität. Zur Gestaltsbestimmung hingegen werden sich nach dem Gesagten insbesondere leitende Probekörper eignen.

Wir wollen nun untersuchen, ob sich über die Gestaltsabhängigkeit der Größe F (in Fall 1 und 2) allgemeine Aussagen machen lassen, und behaupten zunächst folgenden Satz: Unter allen Körpern gleichen Volumens, die so in ein gegebenes Feld gebracht werden, daß die Drehmomente stabil oder indifferent verschwinden, hat die Kugel die größte Energie.

Beweis: Halten wir zunächst die Gestalt des Körpers fest und variieren bei festgehaltenem Schwerpunkt seine Lage relativ zu einem im Felde verankerten Koordinatensystem, so lautet die Bedingung für das Verschwinden der Momente

$$\delta^{(1)} \int (\mathfrak{E}, \mathfrak{E}_0)\, d\tau = 0^*, \tag{8a}$$

wobei jedoch nur solche Lösungen in Betracht kommen, die das Integral zu einem Maximum machen oder ihm einen konstanten Wert verleihen, was dem stabilen bzw. indifferenten Gleichgewicht entspricht.

Variieren wir nun im Gegensatz hierzu, wiederum bei festgehaltenem Schwerpunkt, die Gestalt, indem wir etwa die einzelnen Elemente der Oberfläche gegeneinander verschoben denken, so ist zu fordern:

$$\delta^{(2)} \int (\mathfrak{E}, \mathfrak{E}_0)\, d\tau = 0, \tag{8b}$$

wobei aber, da die Energie ein Maximum werden soll, nur ein Minimum des Integrals zulässig ist. Daneben muß der Konstanz des Volumens wegen gelten:

$$\int \delta n\, df = 0^{**}.$$

* Zur besseren Unterscheidung bezeichnen wir die verschiedenen Arten der Variation mit oberen Indizes an den δ.

** Für den ersten Fall haben wir diese Bedingung nicht eigens notiert, da sie hier wegen des Verschwindens sämtlicher δn trivial ist.

Wir sehen nun leicht, daß jede Variation der ersten Art (Drehung des Körpers um einen festen Punkt) auch auf dem zweiten Wege (Deformierung bei konstantem Volumen) vorgenommen werden kann. Da wir uns nun den gesuchten Körper einmal auf dem ersten, das andere Mal auf dem zweiten Wege in die gleiche neue Lage übergeführt denken können, so müßten für alle jene Variationen der zweiten Art, die durch solche der ersten Art ersetzt werden können (d. h. alle jene Deformationen, die einer Drehung entsprechen), (8a) und (8b) zugleich gelten. Diese beiden Bedingungen sind aber miteinander unverträglich; als Lösungen werden daher nur jene Körper in Betracht kommen, bei denen es überhaupt keine Deformation gibt, die einer Drehung entspricht, weil durch Drehung keine neue Lage geschaffen wird. Dieser Forderung genügen nun unter allen Körpern bloß Kugel und Hohlkugel*; der letztere Fall scheidet aus später zu erörternden Gründen aus.

Von einem strengen Gesichtspunkt aus wäre nunmehr noch der Existenzbeweis für das Extremum zu liefern; da diese Existenz aber vom physikalischen Standpunkt aus kaum bezweifelt werden kann, wollen wir uns hier darauf beschränken, den anschaulichen Sinn unserer Überlegung an einigen speziellen Beispielen zu erkennen.

Die Nebenbedingung des Verschwindens der Momente ist eo ipso erfüllt, wenn der ins Feld gebrachte Körper frei einstellbar ist. Dies ist bei den später zu beschreibenden Versuchen der Fall. (Den Einfluß der Brownschen Bewegung diskutieren wir bei Behandlung des Ellipsoids.) Was wir oben von der Energie bewiesen haben, gilt, mit umgekehrten Vorzeichen, für die Größe F und daher auch für die Kraft [vgl. (6) und (7)], die unter den besprochenen Bedingungen für die Kugel den kleinsten Wert annimmt.

Die Kraft wird nun aber bei den Versuchen nicht direkt gemessen, sondern mit der Schwerkraft $mg = V\sigma g$ verglichen. Verstehen wir unter V, genau wie in Gleichung (7), das von Materie ausgefüllte Volumen, so ist für σ definitionsgemäß die Dichte des kompakten Materials zu setzen (vgl. die Bemerkung über die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie in § 1). Wir dürfen dann in (7) durch V kürzen und erhalten durch Vergleich der beiden Kräfte direkt die Größe F. Wir

* Die hier durchgeführten Überlegungen erstrecken sich ganz allgemein auf Körper mit beliebigen Hohlräumen im Innern, da die „Oberfläche" ganz allgemein als Grenzfläche des Gebietes $\varepsilon \neq 1$ definiert werden kann. Für die Ausdehnung der Überlegung auf Leiter, deren Energie nur von der Gestalt der Begrenzung des Körpers nach außen abhängt, beschränkt man sich zweckmäßig auf „kompakte" Körper und verallgemeinert das Ergebnis mit Hilfe von (9), siehe unten.

können aber auch als Volumen des Teilchens das Volumen V' des gesamten Raumes verstehen, der von der äußeren Begrenzung eingeschlossen ist. Dann wird

$$mg = V' \bar{\sigma} g \quad (\bar{\sigma} \text{ mittlere Dichte}).$$

Stellen wir uns nun zwei Körper derselben äußeren Begrenzung vor ($V_1' = V_2' = V_1$), von denen der eine kompakt ausgefüllt, der andere Hohlräume besitze, dann werden sowohl V_1 und V_2 als auch F_1 und F_2 voneinander verschieden sein. Sind die Körper jedoch Leiter, so sind im gleichen Felde die Energien, da nur von der äußeren Begrenzung abhängig, einander gleich, und wegen (6) $V_1 F_1 = V_2 F_2$ oder, wenn wir den Gestaltfaktor F_1 des „kompakten" Körpers mit F' bezeichnen,

$$VF = V'F'. \tag{9}$$

Während also die Größe F auch gleichsam von der Art der Raumerfüllung abhängt, ist F' nur mehr Funktion der Form der äußeren Begrenzung und damit besser charakteristisch für das, was wir gemeiniglich unter „Gestalt" eines Körpers verstehen. Da $V' \geqq V$ ist $F' \leqq F$.

Ferner gilt $\frac{F}{\sigma} = \frac{F'}{\bar{\sigma}}$. Da σ Materialkonstante und F für die Vollkugel ein Minimum, so gilt für Leiter:

Die experimentell bestimmbare Größe $F'/\bar{\sigma}$ hat für die Vollkugel den kleinsten Wert; Abweichungen von der Gestalt oder mittleren Dichte wirken nach derselben Richtung (vergrößernd).

§ 3. Beispiele. Wir diskutieren nun einige spezielle Fälle, wobei für die Energieberechnung das Grundfeld immer als homogen vorausgesetzt wird; die Berechtigung dieses Verfahrens für unseren Fall wird sich im folgenden Abschnitt erweisen.

1. Vollkugel*: Hier wird

$$\mathfrak{E} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \mathfrak{E}_0, \qquad E = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \cdot \frac{3}{\varepsilon + 2} \mathfrak{E}_0^2 V,$$

daher

$$F_{\min} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3}{8\pi}.$$

Beim Übergang zur leitenden Kugel wird

$$F_{\min} = \frac{3}{8\pi}.$$

* Vgl. z. B. Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität, § 43.

2. Hohlkugel: Sei a_2 der äußere, a_1 der innere Radius, $\beta = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^3$, r die Entfernung vom Mittelpunkt, $x = r \cdot \cos\vartheta$, so ergibt sich durch Aufstellung der Bedingungen (2) für das Zusatzpotential U an den beiden Kugelflächen:

$$U = x\left\{\left(\frac{a_1}{r}\right)^3 c_1 + c_2\right\} \quad \text{für} \quad a_2 > r > a_1,$$

wobei für die Konstanten c_1 und c_2 die Gleichungen gelten*:

$$\left.\begin{aligned} -(c_1 + c_2) + \varepsilon(-2c_1 + c_2) &= (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}_{0x}, \\ \varepsilon(-2c_1\beta + c_2) + 2(c_1\beta + c_2) &= (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}_{0x}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Hieraus errechnen wir

$$\mathfrak{E}_x = 3\mathfrak{E}_{0x}\frac{(2\varepsilon + 1) + \left(\frac{a_1}{r}\right)^3(1 - 3\cos^2\vartheta)(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2) - 2\beta(\varepsilon - 1)^2};$$

für $a_1 = 0$ wird $\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_{0x}\frac{3}{\varepsilon + 2}$, für $\varepsilon \to \infty$ wird $\mathfrak{E}_x = 0$. Für die Energie ergibt sich daraus:

$$E = -\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2) - 2\beta(\varepsilon - 1)^2} V\frac{3}{8\pi}\mathfrak{E}_0^2,$$

$$F = \frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon + 2) - 2\beta(\varepsilon - 1)^2}\frac{3}{8\pi}.$$

Verändern wir β bei konstantem V, so ändert sich E monoton im entgegengesetzten Sinne wie β, ist also gegenüber Variationen von β kein Maximum. Dies war der Grund, warum wir den Fall der Hohlkugel bei unserer Extremumbetrachtung als Lösung ausgeschlossen hatten. In Übereinstimmung mit dem dort gefundenen Resultat ist auch F durchweg größer als $F_{\min}$ und geht erst im Grenzfall $\beta = 0$ (Vollkugel) in dieses über. Für den Fall des Leiters wird

$$F = \frac{1}{1 - \beta}\frac{3}{8\pi} \quad \text{und} \quad E = -\frac{3}{8\pi}\cdot\frac{1}{1 - \beta}V\mathfrak{E}_0^2 = \frac{3}{8\pi}V'\mathfrak{E}_0^2$$

in Übereinstimmung mit (9), da F', der Gestaltfaktor der Vollkugel, $\frac{3}{8\pi}$ ist.

* Siehe Emil Cohn, l. c. S. 35.

3. **Doppelkugel**: Durch entsprechende Verallgemeinerung des Ansatzes (10) berechnet man für die Feldstärke in der inneren Kugel (DK ε_i)

$$\mathfrak{E}^{(i)} = 3\,\mathfrak{E}_0 \frac{1}{2 + \varepsilon_i + \frac{2}{3}\frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_i)(\varepsilon_a - 1)}{\varepsilon_a}(1 - \beta)}$$

und für die Feldstärke in der Kugelschale (DK. ε_a), von der uns nur die X-Komponente interessiert:

$$\mathfrak{E}_x^{(a)} = 3\,\mathfrak{E}_{0x} \frac{(2\,\varepsilon_a + \varepsilon_i) + (\varepsilon_a - \varepsilon_i)\left(\frac{a_1}{r}\right)^3 (1 - 3\cos^2\vartheta)}{(2\,\varepsilon_a + \varepsilon_i)(\varepsilon_a + 2) - 2\,\beta\,(\varepsilon_a - 1)(\varepsilon_a - \varepsilon_i)}.$$

Bei der Energieberechnung ist nun zu beachten, daß der Ausdruck (3), wie aus seiner Herleitung ersichtlich, auch dann in der Form $-\frac{1}{8}\int(\mathfrak{P}\mathfrak{E}_0)\,d\tau$ gültig bleibt, wenn ε nicht konstant, sondern mit dem Orte stetig oder, wie in unserem Falle, unstetig veränderlich ist. Dann ergibt sich die Energie zu

$$E = -\frac{3}{8\pi}\left\{\frac{(\varepsilon_a - 1)(2\,\varepsilon_a + \varepsilon_i)}{(2\,\varepsilon_a + \varepsilon_i)(\varepsilon_a + 2) - 2\,\beta\,(\varepsilon_a - 1)(\varepsilon_a - \varepsilon_i)} V_a + \frac{\varepsilon_i - 1}{2 + \varepsilon_i + \frac{2}{3}\frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_i)(\varepsilon_a - 1)}{\varepsilon_a}(1 - \beta)} V_i\right\}\mathfrak{E}_0^2. \qquad (11)$$

Hieraus läßt sich ein ungefähres Bild über die Art gewinnen, wie eine adsorbierte Gasschicht die Kraft beeinflußt. Zu diesem Zwecke können wir (11) noch etwas vereinfachen, da wir selbst unter Annahme sehr großer Dichte der Gasschicht $(\varepsilon_a - 1) \ll 1$ voraussetzen dürfen. Außerdem beschränken wir uns auf den Fall des Metalls $(\varepsilon_i = \infty)$. Dann wird

$$E = -\frac{3}{8\pi}\left\{V_i + (\varepsilon_a - 1)\left[V_a + \frac{2}{3}V_i(1 - \beta)\right]\right\}\mathfrak{E}_0^2. \qquad (11\,a)$$

Der erste Summand stellt hier die Energie der Kugel dar, wenn keine Gasschicht vorhanden ist, der zweite den durch die Gasschicht erzeugten Zuwachs; da $(\varepsilon_a - 1) \ll 1$, so ist dieser, selbst wenn V_a von der Größenordnung V_i wird, verschwindend klein gegen den ersten Summanden. Eine solche Gasschicht, deren Einfluß auf die Beweglichkeit bereits ein sehr beträchtlicher sein kann, verändert also die Kraft im inhomogenen Felde nicht*.

* Es ist wohl kaum notwendig, darauf hinzuweisen, daß diese Überlegung im einzelnen äußerst schematisch ist, was jedoch, da es sich nur um eine Größenordnungsbetrachtung handelt, am Schlußresultat wenig ändern dürfte.

4. Ellipsoid*: Bezeichnen wir die Hauptachsen mit a, b, c, so ergibt sich für die Feldstärke, wenn wir uns das Koordinatensystem mit den Hauptachsen starr verbunden denken:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \frac{\mathfrak{E}_{0x}}{1+(\varepsilon-1)A}, \\ \mathfrak{E}_y &= \frac{\mathfrak{E}_{0y}}{1+(\varepsilon-1)B}, \\ \mathfrak{E}_z &= \frac{\mathfrak{E}_{0z}}{1+(\varepsilon-1)C}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Das Feld ist also konstant, aber geschwächt und im allgemeinen in der Richtung gegen das ursprüngliche verschoben. Die positiven Konstanten A, B, C hängen von den Achsenverhältnissen ab und sind durch elliptische Integrale definiert. Sie erfüllen die Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} &A+B+C=1, \\ \text{und wenn}\quad &a \geqq b \geqq c, \quad A \leqq B \leqq C^{**}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Um einen bequemen Vergleich mit dem allgemeinen Ergebnis möglich zu machen, führen wir wie in § 2 ein Koordinatensystem ein, das nicht im Körper, sondern im Felde ruhen und dessen X-Achse mit der Richtung von $\mathfrak{E}_0$ zusammenfallen möge. Dann tritt an Stelle von (12)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \left(\frac{\alpha_1^2}{1+(\varepsilon-1)A}+\frac{\beta_1^2}{1+(\varepsilon-1)B}+\frac{\gamma_1^2}{1+(\varepsilon-1)C}\right)\mathfrak{E}_{0x}, \\ \mathfrak{E}_y &= \left(\frac{\alpha_1\alpha_2}{1+(\varepsilon-1)A}+\frac{\beta_1\beta_2}{1+(\varepsilon-1)B}+\frac{\gamma_1\gamma_2}{1+(\varepsilon-1)C}\right)\mathfrak{E}_{0x}, \\ \mathfrak{E}_z &= \left(\frac{\alpha_2\alpha_3}{1+(\varepsilon-1)A}+\frac{\beta_2\beta_3}{1+(\varepsilon-1)B}+\frac{\gamma_2\gamma_3}{1+(\varepsilon-1)C}\right)\mathfrak{E}_{0x}, \end{aligned}\right\} \tag{12a}$$

was dem allgemeinen Ausdruck (4 b) entspricht. (α, β, γ sind die Richtungskosinus zwischen dem System der Hauptachsen und unserem Koordinatensystem.) Die Energie wird

$$E = -\frac{\varepsilon-1}{8\pi}\left\{\frac{\cos^2(ax)}{1+(\varepsilon-1)A}+\frac{\cos^2(bx)}{1+(\varepsilon-1)B}+\frac{\cos^2(cx)}{1+(\varepsilon-1)C}\right\}V\mathfrak{E}_0^2. \tag{14}$$

Für den Fall, daß eine der drei Hauptachsen in die Feldrichtung fällt, wird $\mathfrak{E}$ parallel $\mathfrak{E}_0$ und die Energie ein Extremum. Daher verschwinden die Drehmomente, was man auch explizit errechnen kann. Das Extremum

---

* Feldberechnung vgl. z. B. E. Cohn, l. c.

** Die Gleichheitszeichen gelten für die Kugel, für die also $A = B = C = \frac{1}{3}$ wird.

ist wegen (13) für die Achsen b und c ein Maximum, entspricht also einem instabilen Gleichgewicht, nur für die größte Achse a wird die Energie ein Minimum, und die Lage ist stabil. Für diese Lage wird

$$F = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \cdot \frac{1}{1 + (\varepsilon - 1) A}.$$

Da wegen (13) $A < \frac{1}{3}$, ist F stets größer als F_{Kugel}, in Übereinstimmung mit unserem Satze. In den übrigen Lagen, wo die Momente gar nicht oder instabil verschwinden, ist F teils größer, teils kleiner als F_{Kugel}.

Sehr übersichtlich werden die Verhältnisse beim Rotationsellipsoid ($a = b$), da sich hier die Konstanten A, B, C auf eine einzige reduzieren; es ist $A = B$, $C = 1 - 2A$.

$$F = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} \left\{ \frac{\sin^2(cx)}{1 + (\varepsilon - 1) A} + \frac{\cos^2(cx)}{1 + (\varepsilon - 1) C} \right\}. \tag{15}$$

Für $\varepsilon = \infty$ geht dies über in

$$F = \frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{1}{A} + \cos^2(cx) \frac{A - C}{AC} \right\}. \tag{15a}$$

Wir unterscheiden zweckmäßig den Fall des gestreckten und des abgeplatteten Rotationsellipsoids. Im ersten Falle $c > a$ ist $C < \frac{1}{3} < A$, in der stabilen Lage liegt die Symmetrieachse c in der Feldrichtung; für alle Lagen der Symmetrieachse innerhalb eines Kegels, dessen Öffnungswinkel ϑ für das Achsenverhältnis charakteristisch ist, ist $F > F_{\text{Kugel}}$, für alle Lagen außerhalb $F < F_{\text{Kugel}}$. Im zweiten Falle $c < a$ ist $C > \frac{1}{3} > A$, die stabile Lage der Symmetrieachse c ist daher senkrecht zur Feldrichtung, das weiter Gesagte gilt mit Umkehrung der Ungleichheitszeichen. Das elliptische Integral C läßt sich für $a = b$ in geschlossener Form darstellen, es wird *

$$\text{für} \quad c < a \quad C = \frac{1}{e^2} \left(1 - \sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \arcsin e \right),$$

$$\text{für} \quad c > a \quad C = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \frac{1 + e}{1 - e} - 1 \right),$$

wobei e die Exzentrizität bedeutet.

In Fig. 1 ist die mit Hilfe dieser Ausdrücke berechnete Größe F/F_{Kugel} für den Fall eines leitenden Rotationsellipsoids, das in der stabilen Lage eingestellt ist, als Funktion des Achsenverhältnisses c/a aufgetragen. Dies gibt auch zugleich das Verhältnis der Kraft zu der

* Vgl. z. B. E. Cohn, l. c.

auf eine Kugel gleichen Volumens in gleichem Felde, da für letzteren Fall $\frac{c}{a} = 1$. Man erkennt, wie für $\frac{c}{a} < 1$, was dem abgeplatteten Ellipsoid, also Scheibchenform entspricht, die Kraft um so mehr abnimmt, als sich der Körper der Kugelform nähert, hier $\left(\frac{c}{a} = 1\right)$ ein Minimum erreicht und nun für das gestreckte Rotationsellipsoid wieder zunimmt. Bei sehr gestreckten Formen wird die Zunahme langsamer; bei dem Achsenverhältnis 5 beträgt die Kraft etwa das Sechsfache, bei dem Achsenverhältnis 10 erst das Achtfache der Kraft auf die Kugel.

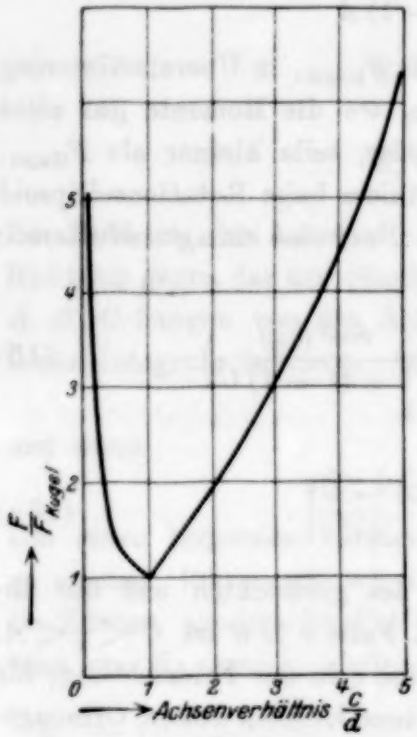


Fig. 1.

Für Körper, die bereits Brownsche Bewegung zeigen, ist noch zu berücksichtigen, daß außer der hier allein betrachteten stabilen Einstellung noch andere vorhanden sein werden, denen durchweg eine geringere Kraftwirkung entspricht, so daß die wirklich gemessene Kraft, die ein Zeitmittel über alle Lagen darstellt, verkleinert wird. Zur exakten Berechnung hat man zunächst für die Größe F den Ausdruck*

$$\frac{1}{8\pi}\left\{\frac{1}{A} + \frac{A-C}{AC}\,\overline{\cos^2(cx)}\right\}^*$$

[vgl. (15)] in (7) einzusetzen.

$\overline{\cos^2(cx)}$, das Mittel über sämtliche Lagen, berechnet man nach dem Boltzmannschen e^{-hx}-Theorem, wobei als potentielle Energie der winkelabhängige Bestandteil der elektrischen Energie, also

$$\frac{A-C}{8\pi AC}\cos^2(cx)\,V\mathfrak{E}_0^2$$

einzusetzen ist. Die Ausführung der Rechnung führt auf Integrale, die nicht geschlossen darstellbar sind und daher numerisch oder graphisch ausgewertet werden müssen. Eine Überschlagsrechnung ergibt jedoch

* Um einfachere Formeln zu erhalten, beschränken wir uns hier auf den Fall des Leiters. Vgl. auch § 10.

bereits, daß bei unseren später zu besprechenden Versuchsbedingungen wegen der hohen Feldstärke die Größe $\frac{A-C}{8\pi A C} V \mathfrak{E}_0^2$ schon für geringe Abweichungen von der Kugelgestalt groß gegen kT wird, also praktisch nahezu vollkommene Einstellung herrscht; für den Fall sehr kleiner Teilchen in schwachen Feldern hingegen kann dieser Einfluß ein sehr beträchtlicher sein.

In Tabelle 1 sind die in diesem Abschnitt betrachteten Körper sowie noch zwei Extremfälle beim Ellipsoid zusammengestellt. Als Beispiel

Tabelle 1.

Körper	$8\pi F$	$8\pi F_{\text{Leiter}}$
Kugel	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot 3$	3
Hohlkugel	$\frac{(2\varepsilon+1)(\varepsilon-1)}{(2\varepsilon+1)(\varepsilon+2)-2\beta(\varepsilon-1)^2}\cdot 3$	$\frac{1}{1-\beta}\cdot 3$
Ellipsoid	$(\varepsilon-1)\left\{\frac{\cos^2(ax)}{1+(\varepsilon-1)A}+\frac{\cos^2(bx)}{1+(\varepsilon-1)B}+\frac{\cos^2(cx)}{1+(\varepsilon-1)C}\right\}$	$\frac{\cos^2(ax)}{A}+\frac{\cos^2(bx)}{B}+\frac{\cos^2(cx)}{C}$
Ellipsoid im Felde stabil eingestellt. a größte Achse	$\frac{\varepsilon-1}{1+(\varepsilon-1)A}$	$\frac{1}{A}$
Rotationsellipsoid verlängert. $c \gg b = a$. Achse in Feldrichtung	$(\varepsilon-1)$	∞
* Achse senkrecht zur Feldrichtung	$2\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}$	2
Rotationsellipsoid verbreitert. $c \ll b = a$. * Achse in Feldrichtung	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon}$	1
Achse senkrecht zur Feldrichtung	$\varepsilon-1$	∞

Die mit * bezeichneten Zeilen entsprechen instabilen Lagen; für sie gilt die Beziehung $F > F_{\text{Kugel}}$ nicht.

für solche Körper, die sich durch Ellipsoide schlecht approximieren lassen (z. B. Koagula), könnte man zwei oder mehrere Kugeln betrachten, die einander berühren oder unter dem Winkel π/n schneiden †,

† Vgl. J. Cl. Maxwell, Treatise.

was keine allzu großen analytischen Schwierigkeiten böte. Da wir indes über die Richtung der Abweichung der Größe F bei Abweichung von der Kugelgestalt allgemein informiert sind, wollen wir diese allzu schematischen Überlegungen hier nicht durchführen.

§ 4. Kugel im axialsymmetrischen Felde. Wir haben in dem vorigen Abschnitt das ursprüngliche Feld $\mathfrak{E}_0$ innerhalb des Probekörpers durchweg als konstant betrachtet. Um prüfen zu können, ob diese Vernachlässigung für unsere Versuchsbedingungen gestattet ist, wollen wir jetzt die Kraft auf eine Kugel in einem beliebigen Felde betrachten, von dem nur axiale Symmetrie vorausgesetzt werde. (Über die Verwirklichung dieser letzteren Voraussetzung siehe § 6.)

I. Dielektrische Kugel. Die Berechnung des Feldes ist für den ganz analogen magnetischen Fall von Boggio* auf eine Differentialgleichung zurückgeführt worden. Da wir aber, infolge komplizierter Anordnung der Leiter, das ursprüngliche Feld nicht in geschlossener Form gegeben haben, empfiehlt es sich zwecks besserer Vergleichsmöglichkeit mit den Beobachtungen, das Problem nach der klassischen Methode der Entwicklung nach Kugelfunktionen zu behandeln.

Wir legen den Ursprung unseres Koordinatensystems in den Mittelpunkt der betrachteten Kugel (DK. ε, Radius a) und denken uns das ursprüngliche Potential V im Innern eines kugelförmigen Bereiches K, dessen Radius R so gewählt sei, daß die felderzeugenden Leiter außerhalb bleiben, nach harmonischen Oberflächenfunktionen entwickelt, also

$$V = \sum_0^\infty V_n,$$

$$V_n = \frac{r^n}{R^n} Y_n(\vartheta, \psi) = r^n S_n. \tag{16}$$

Eine ähnliche Entwicklung gilt für das Zusatzpotential U [vgl. Gleichung (2)], nämlich

$$\left.\begin{aligned} &\text{im Raum außerhalb der dielektrischen Kugel } U_{na} = \frac{A_n S_n}{r^{n+1}}, \\ &\text{„ Innenraum „ „ „ } U_{ni} = B_n r^n S_n. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wir können uns auf eine solche Entwicklung beschränken, da U_i für $r = 0$ nicht unendlich werden darf und U_a in großer Entfernung vom Ursprung verschwinden soll. A_n und B_n sind Konstanten, die sich aus

* T. Boggio, C. R. **142**, 701, 1906.

den Randbedingungen (2a) und (2b), die jetzt für jedes n gesondert gelten, zu

$$\left.\begin{aligned} B_n &= -\frac{n(\varepsilon-1)}{n(\varepsilon+1)+1}, \\ A_n &= a^{2n+1} B_n \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

bestimmen. Das Gesamtpotential wird

$$\varphi_i = \sum_0^\infty V_n \frac{2n+1}{n(\varepsilon+1)+1},$$

$$\varphi_a = \sum_0^\infty V_n \left\{1 - \left(\frac{a}{r}\right)^{2n+1} \frac{(\varepsilon-1)n}{n(\varepsilon+1)+1}\right\}.$$

Zur Berechnung der Kraft bilden wir nun den Ausdruck für die Energie. Beachten wir, daß $\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\mathfrak{E}$, $\mathfrak{E}_0 = -\operatorname{grad} V$, so läßt sich (3) mit Hilfe des Greenschen Satzes leicht in ein Oberflächenintegral umformen. Wir erhalten

$$E = -\frac{\varepsilon-1}{8\pi}\oint(\mathfrak{E}\,\mathfrak{E}_0)\,d\tau = -\frac{\varepsilon-1}{8\pi}\oint\mathfrak{E}\frac{\partial V}{\partial n}\,df$$

$$= -\frac{\varepsilon-1}{8\pi}\oint\left(\sum_0^\infty \frac{2n+1}{n(\varepsilon+1)+1} a^n S_n\right)\left(\sum_0^\infty n a^{n-1} S_n\right) df,$$

woraus wir durch Vertauschung von Summen und Integralzeichen und Berücksichtigung der Orthogonalitätsrelation

$$\left(\oint S_n S_m\,df = 0 \quad \text{für} \quad m \neq n\right)$$

erhalten:

$$E = -\frac{\varepsilon-1}{8\pi}\sum_0^\infty \left\{\frac{(2n+1)n}{n(\varepsilon+1)+1} a^{2n-1}\oint S_n^2\,df\right\}. \tag{19}$$

Für den Fall eines axial-symmetrischen Feldes V können wir $S_n = \alpha_n P_n$ setzen, wobei die α-Konstante und die P_n die nurmehr von ϑ abhängigen Legendreschen Kugelfunktionen sind. Die Bedeutung der α_n finden wir durch folgende Überlegung:

Die Entwicklung für das ursprüngliche Feld lautet

$$V(r,\vartheta) = \sum_0^\infty r^n S_n = \sum_0^\infty \alpha_n r^n P_n. \tag{16a}$$

Längs der Symmetrieachse ($\vartheta = 0$, $r = x$) reduziert sich dieser Ausdruck, da $P_n(\cos 0) = P_n(1) = 1$, auf

$$V(x,0) = \sum_0^\infty \alpha_n x^n,$$

und wir erhalten durch Vergleich mit den Koeffizienten der entsprechenden Mac Laurinschen Entwicklung

$$\alpha_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{\partial^n V}{\partial x^n}\right)_0, \tag{20}$$

wobei der Wert der Ableitungen im Mittelpunkt der Kugel einzusetzen ist. Das Integral $\oint S_n^2\, df$ wird nun

$$\alpha_n^2 \oint P_n^2\, df = 2\,a^2\,\pi\,.\,\alpha_n^2 \cdot \frac{2}{2n+1} = \frac{4\,\pi\,\alpha_n^2\,a^2}{2n+1}.$$

Dies in (19) eingesetzt, gibt

$$E = -\frac{\varepsilon-1}{2}\sum_0^\infty \frac{n}{n(\varepsilon+1)+1}\,\alpha_n^2\,a^{2n+1}$$

$$= -\frac{\varepsilon-1}{2}\sum_1^\infty \frac{1}{n(\varepsilon+1)+1}\cdot\frac{1}{n!\,(n-1)!}\left(\frac{\partial^n V}{\partial x^n}\right)_0^2 a^{2n+1}.$$

Die Kraft $P = -\operatorname{grad} E$ muß aus Symmetriegründen in der x-Richtung liegen; ihr Betrag:

$$P = (\varepsilon-1)\sum_1^\infty \frac{a^{2n+1}}{n(\varepsilon+1)+1}\cdot\frac{1}{n!\,(n-1)!}\left(\frac{\partial^n V}{\partial x^n}\right)_0\cdot\left(\frac{\partial^{n+1} V}{\partial x^{n+1}}\right)_0$$

$$= (\varepsilon-1)\left\{\frac{a^3}{\varepsilon+2}\left(\mathfrak{E}_{0x}\frac{\partial\,\mathfrak{E}_{0x}}{\partial x}\right)_{x=0} + \frac{a^5}{(2\varepsilon+3)\,.\,2}\left(\frac{\partial\,\mathfrak{E}_{0x}}{\partial x}\cdot\frac{\partial^2\,\mathfrak{E}_{0x}}{\partial x^2}\right)_{x=0}\right.$$

$$\left. + \cdots + \frac{1}{n(\varepsilon+1)+1}\cdot\frac{a^{2n+1}}{n!\,(n-1)!}\left(\frac{\partial^{n-1}\,\mathfrak{E}_{0x}}{\partial x^{n-1}}\cdot\frac{\partial^n\,\mathfrak{E}_{0x}}{\partial x^n}\right) + \cdots\right\}. \tag{21}$$

Hierbei ist zu beachten, daß wegen der Symmetrie $\mathfrak{E}_{0x} = (\mathfrak{E}_0)$. Das erste Glied der Entwicklung entspricht dem Resultat der angenäherten Rechenmethoden, vgl. § 3, 1.

Für den Fall der leitenden Kugel ($\varepsilon = \infty$) erhalten wir

$$P = \sum_1^\infty \frac{a^{2n+1}}{(n!)^2}\cdot\left(\frac{\partial^{n-1}\,\mathfrak{E}_0}{\partial x^{n-1}}\cdot\frac{\partial^n\,\mathfrak{E}_0}{\partial x^n}\right)_{x=0}. \tag{22}$$

Dieses Resultat wollen wir nun noch auf einem anderen Wege gewinnen.

II. Leitende Kugel. Die Kugeloberfläche wird eine Fläche konstanten Potentials:

$$V + U = C. \tag{23}$$

Denken wir uns die Flächendichte σ auf der Kugel nach Kugelfunktionen entwickelt, dann erzeugen, nach einem bekannten Satz der Elektrostatik*, die Belegungen σ_n im Außenraume ein Potential

$$U_{na} = \frac{4\pi a^{n+2}\sigma_n}{(2n+1)r^{n+1}}.$$

Wegen (23) ist dann

$$\sigma = \sum_0^\infty \sigma_n = \frac{1}{4\pi a}\left(C - \sum_0^\infty (2n+1)\cdot V_n\right).$$

Betrachten wir die Kugel als ungeladen und isoliert, so bestimmt sich C durch Integration zu V_0, es wird dann

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi a}\sum_1^\infty (2n+1)\,V_n. \qquad (24)^{**}$$

Die Kraft finden wir nun durch Integration über die Maxwellschen Spannungen, die sich für Leiter auf einen normal zur Oberfläche wirkenden Zug vom Betrage $2\pi\sigma^2$ reduzieren. Aus Symmetriegründen verschwindet, wie bereits erwähnt, die Kraftkomponente senkrecht zur Achse; die parallele Komponente wird

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_x = P &= 2\pi \oint \sigma^2 \cos\vartheta\, df \\ &= \frac{1}{4}\int_{-1}^{+1}\left(\sum_1^\infty (2n+1)\,a^n\alpha_n P_n\right)^2 \mu\, d\mu \\ &= \frac{1}{4}\sum_{n=1}^\infty\sum_{m=1}^\infty (2n+1)(2m+1)\,a^{n+m}\alpha_n\alpha_m \int_{-1}^{+1} P_n P_m\,\mu\, d\mu, \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

wobei wir aus (16 b) und (24) eingesetzt und für $\cos\vartheta$ μ gesetzt haben.

Das Integral $\int_{-1}^{+1} P_n P_m \mu\, d\mu$ berechnen wir folgendermaßen.

Zwischen drei aufeinanderfolgenden Legendreschen Polynomen besteht die Rekursionsformel***

$$\mu P_n = \frac{n+1)P_{n+1} + nP_{n-1}}{2n+1}.$$

---

* Vgl. Maxwell, Treatise, vol. 1, 1873, Art. 134.

** Zu der gleichen Formel gelangt Jeans auf einem etwas anderen Wege. Vgl. dieses Autors „Electricity and magnetism", Art. 261, 4. Aufl., Cambridge 1920.

*** Vgl. z. B. Riemann-Weber, 7. Aufl., Bd. 1. Herausgegeben von R. von Mises, S. 314, Formel (30).

Wir multiplizieren mit P_m und integrieren

$$\int_{-1}^{+1} P_n P_m \mu \, d\mu = \frac{1}{2n+1}\left\{(n+1)\int_{-1}^{+1} P_{n+1} P_m \, d\mu + n \int_{-1}^{+1} P_{n-1} P_m \, d\mu\right\}.$$

Für $m - n \neq \pm 1$ wird wegen des Verschwindens der Integrale auf der rechten Seite

$$\int_{-1}^{+1} P_n P_m \mu \, d\mu = 0. \tag{26a}$$

Für $m = n + 1$ gilt

$$\int_{-1}^{+1} P_n P_m \mu \, d\mu = \frac{n+1}{2n+1} \cdot \frac{2}{2n+3}, \tag{26b}$$

für $m = n - 1$ ist in (26b) m durch n zu ersetzen.

Unter Berücksichtigung von (26) wird (25)

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \alpha_{n+1} (n+1) a^{2n+1},$$

was wegen (20) mit (22) identisch ist. Für die Felder und Teilchengrößen, die für unsere Versuche in Betracht kommen, wird bereits das zweite Glied in (22) oder (21) verschwindend klein gegen das erste (vgl. § 6).

Als Gesamtresultat der bisherigen Betrachtungen können wir somit zusammenfassen: Die Untersuchung der Kraftwirkung des inhomogenen elektrischen Feldes erlaubt es, an metallischen Probekörpern Abweichungen von Kugelgestalt und (mittlerer) Dichte festzustellen. Außerdem eröffnet sich ein Weg zur Bestimmung der DK. sehr kleiner Kolloidteilchen, falls es gelingt, solche Teilchen von genau definierter Gestalt herzustellen.

Experimenteller Teil.

§ 5. Vorläufige Versuche. Zunächst handelte es sich darum, ein Feld von genügend starker Inhomogenität und großer Feldstärke herzustellen und aufrechtzuerhalten. Zu diesem Zwecke gelangte eine Reihe verschiedener Felder zur Untersuchung. Die Versuche wurden mit einer Anordnung durchgeführt, die der gewöhnlichen Ehrenhaftschen nachgebildet war. An Stelle des gewöhnlichen Plattenkondensators trat die zu untersuchende Leiterkombination (z. B. Spitze–Platte, zwei Platten verschiedenen Durchmessers, Spitze–Hohlzylinder u. a.). Mit fast all solchen Anordnungen gelang es, bei Anlegung von geeigneten

Spannungen* (zwischen 500 und 1000 Volt bei Distanzen von etwa $\frac{1}{2}$ bis 2 mm) eine Kraftwirkung auf ungeladene Probekörper festzustellen (diese Kraft war von der Kraft $e\mathfrak{E}$ auf geladene Probekörper leicht dadurch zu unterscheiden, daß letztere bei Umkehr der Richtung der Feldstärke ihr Vorzeichen ändert, während erstere, da sie quadratische Funktion der Feldstärke ist, unverändert bleibt); doch stellten sich einer quantitativen Messung verschiedene Schwierigkeiten in den Weg. Zunächst war die „Polarisationskraft" in merklichem Betrage nur unmittelbar an den Orten höchster Feldstärke zu beobachten, z. B. in nächster Nähe von Spitzen. Es genügte eine ganz geringe Verschiebung, um den Pk., der sich z. B. an einem Orte befand, wo er keiner Kraftwirkung unterlag, an eine Stelle zu bringen, wo er bereits mit großer Geschwindigkeit von der Polarisationskraft weggerissen wurde. Diesem Umstand war auch durch weitere Erhöhung der angelegten Spannung nicht abzuhelfen. Hierbei trat nämlich alsbald Stoßionisation auf, was einerseits eine Feldverzerrung zur Folge hatte, andererseits sofort bewirkte, daß sich der Pk. auflud und unter der vereinten Wirkung des starken elektrischen Feldes und des elektrischen Windes** momentan aus dem Gesichtsfeld getrieben wurde. Sehr störend machten sich ferner Rückstandserscheinungen in den Dielektricis, die zur Isolierung der einzelnen Teile voneinander notwendig wurden, bemerkbar. Besonders unangenehm wirkte das Auftreten von Flächenladungen, die bewirkten, daß auch nach Kurzschluß der Leiter ein Feld zurückblieb. Natürlich war auch unter solchen Bedingungen das Feld durch die angelegte Spannung nicht eindeutig bestimmt und daher zu genauen Messungen unbrauchbar. Daran konnten auch Versuche mit verschiedenen Arten von Isolationsmaterial nichts ändern. Selbst bei Schwefel, der die geringste Rückstandsbildung zeigt, traten Flächenladungen auf. Es gelang jedoch nach einer Reihe umfangreicher Versuche, die geschilderten Übelstände (1. ungeeignete Ortsabhängigkeit des Feldes, 2. zu frühes Eintreten der Stoßionisation, 3. Feldverzerrung durch Rückstandserscheinungen) sukzessive vollständig zu beseitigen.

Fig. 2 zeigt die Anordnung, die sich schließlich als die zweckmäßigste erwies. In der Achse des Hohlzylinders Z, äußerer Durchmesser 8 mm, innerer Durchmesser 2,2 mm, dessen innere Bohrung in einen sorgfältig abgerundeten Krater auslief, befand sich der Draht D, Durchmesser 0,8 mm, der nach unten in die Kuppe K endete. Der Rand

* Als Spannungsquelle diente eine Klingelfuß-Hochspannungsakkumulatorenbatterie.

** Vgl. V. F. Hess, Wien. Ber. **128** [2a], 1029, 1919.

zwischen K und Z blieb leer. Das obere Ende von D war durch eine Ebonitfassung E festgehalten. Z und D konnten auf entgegengesetztes Potential gebracht werden. Zum Abschluß des Feldes nach unten diente die Platte P in $1^1/_2$ mm Entfernung von K, die gewöhnlich auf dem Potential von Z gehalten wurde. Das so erzeugte Feld war symmetrisch um die verlängerte Achse von K. Durch diese Anordnung, bei der die Feldstärken an den Leiteroberflächen an keinem Orte allzu hoch anstiegen, wurde das Anlegen relativ hoher Spannungen ermöglicht, ohne daß Stoßionisation eintrat, während die Polarisationskraft in einem großen Teil des Beobachtungsraumes (Achse K—P) bereits die zur Messung notwendige Größe erreicht hatte. Auch ihre Ortsabhängigkeit war eine geeignete. Die von den Dielektricis herrührenden Störungen waren durch die Freilassung des Raumes zwischen K und Z vollständig eliminiert.

Fig. 2.
(Natürliche Größe.)

Die Entfernung der Ebonitfassung E vom Beobachtungsraume war so groß, daß der Einfluß der auf ihr allenfalls auftretenden Flächenladungen vollständig unmerklich wurde. Dies ließ sich leicht durch folgenden Versuch zeigen: Nachdem durch längere Zeit ein starkes Feld eingeschaltet gewesen war, wurden D, Z und B kurzgeschlossen, hierauf ein Schwarm sehr kleiner Pk. in den Beobachtungsraum eingelassen und diese durch Ionisierung des Gases durch die γ-Strahlung eines Radiumpräparats sehr hoch aufgeladen. Das geringste zurückbleibende Feld muß sich nun an der Bewegung dieser Partikel verraten. Während bei ähnlichen Versuchen mit den früheren Leiterkombinationen oft sehr starke Bewegungen dieser Art auftraten, ließ sich hier auch nicht die Spur eines Feldes entdecken.

§ 6. Bewegungsgleichungen, Ausmessung des Feldes. Die Messung der Polarisationskraft P erfolgte, wie bereits erwähnt, durch Vergleich mit der Schwerkraft mg, die bei unserer Anordnung senkrecht zur ersteren wirkte. Der Vergleich konnte entweder durch Geschwindigkeitsmessungen oder durch Ausschweben, beides am genau definierten Orte, erfolgen. Bei der ersten Methode gilt für ein ungeladenes Teilchen die Gleichung des freien Falles:

$$v_f = mg \,.\, B = \sigma g V B, \tag{27 a}$$

und für die Bewegung im Felde

$$\bar{v}_P = (\bar{P} - mg) \,.\, B = (F \,.\, \overline{\text{grad}\, \mathfrak{E}_0^2} - \sigma g) \,.\, V \,.\, B. \tag{27 b}$$

Das Teilchen steigt oder fällt, je nachdem ob in der Klammer der erste oder zweite Ausdruck überwiegt. Durch Kombination der beiden Gleichungen ergibt sich einerseits

$$\bar{P} = \frac{(\bar{v}_P + v_f)}{B} \tag{28a}$$

und andererseits

$$\frac{F}{\sigma} = \frac{F'}{\bar{\sigma}} = \frac{\bar{v}_P + v_f}{v_f} \cdot \frac{g}{\operatorname{grad} \mathfrak{E}_0^2}. \tag{28b}$$ *

Hier sind Volumen und Beweglichkeit eliminiert. Für unser spezielles Feld wird außerdem (vgl. § 4) $\operatorname{grad} \mathfrak{E}^2 = 2\,\mathfrak{E}\,\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x}$.

Bezeichnen wir mit Φ die Potentialdifferenz zwischen D einerseits, Z und P andererseits (siehe Fig. 1), so gilt außerdem für die Feldstärke im Punkte x

$$\mathfrak{E}(x) = \Phi\, \mathfrak{k}(x),$$

$\mathfrak{k}(x)$ ist die im Punkte x herrschende Feldstärke bei der Spannung 1. Es wird nach (28a)

$$\bar{v}_P + v_f = F.V.B.\Phi^2 \overline{\operatorname{grad} \mathfrak{k}^2} \tag{29}$$

proportional dem Quadrat angelegter Spannung. Für die direkten Ausschwebungen gelten ähnliche Gleichungen, die wir bei der Ausmessung des Feldes besprechen.

Zur Bestimmung der Größe F bzw. $F'/\bar{\sigma}$ ist die Kenntnis der Größe $\operatorname{grad} \mathfrak{k}^2$ als Funktion des Ortes erforderlich. Zu ihrer Bestimmung eröffnen sich verschiedene Wege. Am befriedigendsten wäre wohl die potentialtheoretische Berechnung. Die Durchführung einer solchen ist aber für unsere Leiteranordnung vollkommen aussichtslos. Zur empirischen Bestimmung betrachten wir ein geladenes Teilchen, das sich unter Einwirkung der drei Kräfte im Gleichgewicht befindet; dann gilt, wenn wir mit $\mathfrak{E}^*$ die im Gleichgewicht herrschende Feldstärke bezeichnen:

$$mg = e\,\mathfrak{E}^* + P$$

oder

$$V \sigma g = e\,\Phi^*\,\mathfrak{k}(x) + \Phi^{*2} F.V.\operatorname{grad} \mathfrak{k}^2.$$

Schweben wir nun dasselbe Teilchen ungeladen am gleichen Orte aus, so gilt

$$mg = \Phi^{*'2} F.V.\operatorname{grad} \mathfrak{k}^2.$$

---

* Von nun an schreiben wir dort, wo eine Verwechslung nicht zu befürchten ist, $\mathfrak{E}$ statt $\mathfrak{E}_0$.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$mg = e\Phi^* \mathfrak{k} + \left(\frac{\Phi^*}{\Phi^{*\prime}}\right)^2 \cdot mg$$

und

$$\mathfrak{k} = \frac{mg}{e} \cdot \frac{1 - \frac{\Phi^{*2}}{\Phi^{*\prime 2}}}{\Phi^*}. \tag{30}$$

Die Größe mg/e stellt die Feldstärke dar, bei welcher das Teilchen in einem homogenen Felde schweben würde. Bei einigen von den in § 5 besprochenen Feldanordnungen war es nun möglich, mit denselben Leitern durch verschiedene Schaltung sowohl ein inhomogenes als auch ein homogenes Feld zu erzeugen; $\frac{mg}{e} = \mathfrak{E}^*_{\text{hom}}$ konnte hier durch Ausschweben im homogenen Felde gemessen werden, und die Feldbestimmung reduzierte sich damit auf die Bestimmung dreier Schwebepotentiale. Wegen der eingangs beschriebenen Störungen jedoch mußte schließlich zur Anordnung der Fig. 1 übergegangen werden, an der ein homogenes Feld nicht mehr hergestellt werden konnte. Hier war es also notwendig, die Größe mg/e direkt zu bestimmen. Dieses bietet keine Schwierigkeit, wenn man nur ein entsprechend wohldefiniertes Teilchenmaterial verwendet, dessen Cunninghamsche Konstante A genau bekannt ist. (Als solches eignet sich, nach den bekannten Untersuchungen von Millikan*, vor allem Öl.) In diesem Falle ist eine einwandfreie Massenbestimmung aus der Fallgeschwindigkeit möglich; wählt man außerdem die Versuchsbedingungen derart, daß das Teilchen nur ein einziges Elementarquantum trägt**, so ist für die Ladung der bekannte Elektronenwert zu setzen. Der Vorgang ist also, bis auf die unwesentliche Komplikation durch die Inhomogenität des Feldes, genau der gleiche wie bei der ursprünglichen Methode der Ladungsbestimmung. Auch hier wird zunächst die Masse ermittelt und aus dieser hierauf bei bekannter Feldstärke die Ladung bestimmt, während wir bei bekannter Ladung die Feldstärke bestimmen Dadurch, daß man die Messung mit mehreren Teilchen ausführt, hat man auch eine Kontrolle dafür, daß die Voraussetzungen zur Massenbestimmung auch tatsächlich gegeben sind, da bei allen Teilchen die gleiche Feldstärke resultieren muß (vgl. Tabelle 3).

---

* R. A. Millikan, The electron, vgl. auch J. Mattauch, ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

** Oder eine so geringe Zahl, daß die Vielfachheit noch eindeutig bestimmt ist.

Ein Umstand bleibt noch zu erwägen: Voraussetzung für Gleichung (30) ist, daß die Größe F bei verschiedenen Feldstärken konstant bleibt, nur dann können wir die Polarisationskraft in der durchgeführten Weise eliminieren. Nun wird aber bekanntlich eine flüssige Kugel vom Felde in die Länge gezogen, während die Oberflächenspannung der Deformation entgegenwirkt; die Gleichgewichtsfigur ist ein um die Feldachse symmetrischer Rotationskörper. Das Problem ist von Gyemant* für Dielektrika, von Jäger** für Leiter behandelt worden. Schon ohne Rechnung sieht man jedoch, daß die Deformation um so geringer sein wird, je kleiner der Radius ist, denn die elektrische Energie wächst mit der dritten, die Oberflächenenergie aber nur mit der zweiten Potenz des Radius. Legen wir das Ergebnis der Jägerschen Rechnung zugrunde***, wonach für kleine Deformationen der entstehende Körper ein Rotationsellipsoid von der Exzentrizität

$$e = \tfrac{3}{4}\mathfrak{E}\sqrt{\frac{a}{\pi\alpha}}$$

(die DK. des umgebenden Mediums ist hierbei gleich 1 gesetzt, a große Achse, α Oberflächenspannung), so wird unter Beachtung des ungünstigsten Extremfalls, der bei unseren Beobachtungen möglich ist ($\mathfrak{E} = 60$ st. E., $a = 1.10^{-4}$ cm, $\alpha = 30$ dyn/cm), $e = 0{,}05$, was einem Unterschied von 1 Promille in den F entspricht. Wir können daher die Ölkugeln für unsere Versuche als starr ansehen. Dies kann an Hand von (28) und (29) auch experimentell geprüft werden. Hierzu wurden im gleichen Bereich die Geschwindigkeiten ungeladener Pk. bei freiem Fall und hierauf bei verschiedenen Feldstärken gemessen; Tabelle 2 zeigt die Konstanz von F (n bedeutet die Zahl der Einzelmessungen, die zur Mittelbildung verwendet wurden, die Buchstaben f bzw. s nach den Zahlen geben an, ob der Pk. noch verzögert fiel oder bereits stieg).

Das gleiche Ergebnis stellt Fig. 3 dar, wo als Ordinaten die Geschwindigkeiten $\bar{v}_P + v_f$, als Abszissen die Quadrate der Spannungen Φ^2 aufgetragen sind; der Zusammenhang ist entsprechend (29) ein linearer.

Nunmehr konnte also an die Ausmessung des Feldes gegangen werden. Die hierbei sowie bei den eben beschriebenen Versuchen benutzten Öl-Pk. wurden in der von Mattauch**** beschriebenen Weise durch mechanische Zerstäubung hergestellt; das Öl war das von Mattauch hergestellte und

* A. Gyemant, ZS. f. Phys. **33**, 789, 1925.
** G. Jäger, Wien. Ber. **115** [2a] 923, 1906.
*** Begründung hierfür vgl. § 10.
**** ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

verwendete, seine Dichte betrug 0,9305. Der Vorgang bei der Messung war gewöhnlich der folgende. Zunächst wurden die durch die Zerstäubung meist hoch aufgeladenen Probekörper mit einem Radiumpräparat

Tabelle 2.

Φ Volt	$\bar{t}$ sec	n	$\frac{\bar{v}_p + v_f}{v_f \Phi^2} \cdot 10^5 = \frac{\text{grad f}^2}{\sigma g}$. $F \cdot 10^5$ rezipr. (Volt)^2
		Pk. 40	
0	1,773	60 f	—
395,9	4,402	25 f	3,81
667,1	2,728	25 s	3,71
728,7	1,845	30 s	3,69
749,5	1,653	30 s	3,69
849,3	1,043	20 s	3,72
		Mittel:	3,72
		Pk. 41	
0	2,081	45 f	—
416,7	5,735	25 f	3,68
667,1	3,450	25 s	3,61
749,5	2,127	25 s	3,52
849,3	1,310	25 s	3,54
914,7	1,005	20 s	3,67
		Mittel:	3,62

auf die kleinste Ladung abgeladen und hierauf an einem Okularmikrometer mit fein geritzter Teilung (1 pars $p = 1{,}586 \cdot 10^{-3}$ cm), die parallel zur Feldachse lag und deren Nullpunkt genau auf die Kuppe K einstellbar war, diejenigen Orte ermittelt, an denen das Teilchen bei bestimmten festgehaltenen Spannungen gerade schwebte, oder auch jene Spannungen, die bestimmten Schwebeorten entsprachen. [Zu diesen Versuchen dienten durchwegs größere Teilchen ($8 \cdot 10^{-5}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm), deren Brownsche Bewegung überhaupt nicht ins Gewicht fiel.] Hierauf wurde ein Okularwechsel vorgenommen und an einem gewöhnlichen Okularraster die zur Massenbestimmung notwendigen Fallgeschwindigkeitsmessungen durchgeführt. Hierauf wurde das Teilchen wiederum mit dem Radiumpräparat gänzlich abgeladen

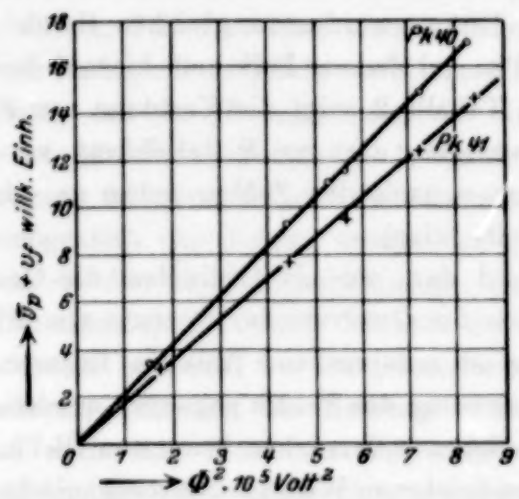


Fig. 3.

was besonders bei größeren Teilchen sehr schwierig war, denn im gleichen Augenblick, in dem die Abladung eintrat, mußte bereits ein starkes Feld eingeschaltet werden, sonst fiel das Teilchen aus jenem Bereich heraus, an dem es noch mit der höchsten verfügbaren Spannung durch die Polarisationskraft allein festgehalten werden konnte. War die Abladung gelungen, so wurde derselbe Prozeß der Schwebungen am Mikrometerokular jetzt im ungeladenen Zustand durchgeführt; zum Schluß wurde dann das Teilchen wieder aufgeladen und durch Wiederholungen der ersten Messungen kontrolliert, ob die Masse konstant geblieben war. Die axiale Symmetrie des Feldes war in sehr weitgehendem Maße vorhanden; als einmal ein Okularraster verwendet wurde, das in der Mitte einen dünnen vertikalen Strich besaß, war es nicht möglich, Geschwindigkeitsmessungen vorzunehmen, da das Teilchen so genau in der Feldachse blieb, daß es dauernd durch den Strich verdeckt wurde. Trotzdem kann freilich von einer Symmetrie im Sinne des § 4, wo verlangt wird, daß der Mittelpunkt des Teilchens dauernd in der Feldachse liegt, nicht gesprochen werden. Da jedoch für Distanzen bis zu $4 \cdot 10^{-3}$ cm von der Achse nicht die geringste Veränderung der Schwebespannung und somit der Polarisationskraft beobachtet werden konnte, so ist der Einfluß der höheren Glieder in der Entwicklung für die Energie auf die Polarisationskraft bis zu dieser Entfernung ebenso unmerklich wie in der Achse selbst.

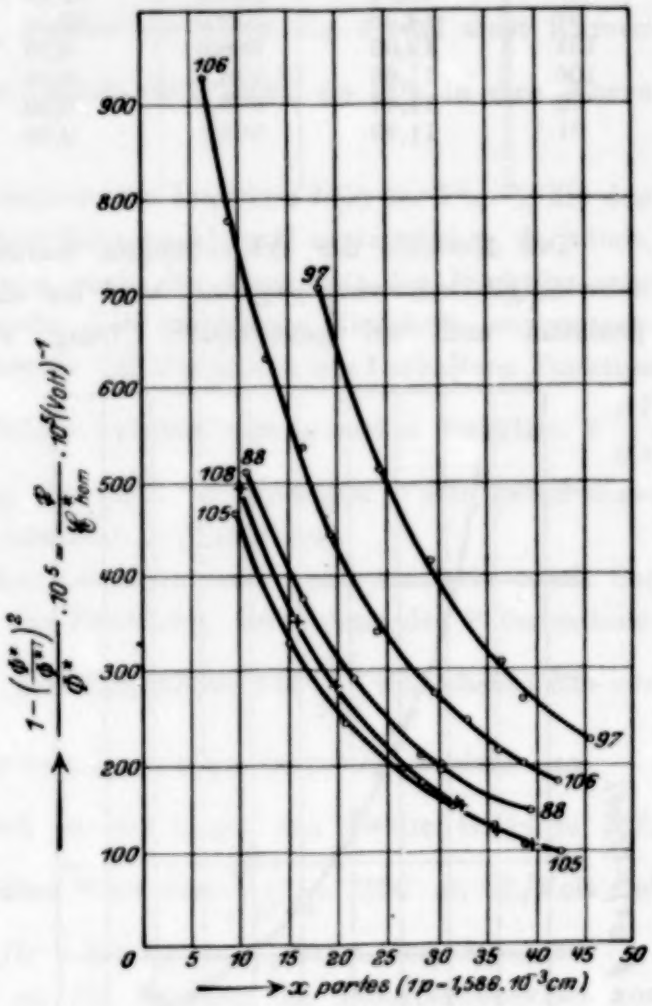


Fig. 4.

Tabelle 3.

$x = 30\,p$, $\Phi^{*\prime} = 598$ Volt.

Pk.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	Φ Volt	$a \cdot 10^5$ cm	n	$f \cdot 10^2$ st. E./Volt
94	23,34	260,6	13,64	3	2,12
96	22,12	330,6	13,50	2	2,07
109	18,22	394,4	12,18	1	2,08
97	14,35	212,0	10,76	2	2,05
101	12,05	286,6	9,82	1	2,06
106	11,65	284,9	9,66	1	1,98
93	11,48	278,2	9,58	1	1,98
91	11,29	268,8	9,53	1	2,06
				Mittel $f_{30} = 2{,}05 \pm 0{,}005$	

Der Methode der Schwebungen wurde der Vorzug vor der Geschwindigkeitsmessung gegeben, weil sie eine präzisere Ortsbestimmung gestattet und, bei genügender Übung, relativ geringere technische Schwierigkeiten bietet als Geschwindigkeitsmessungen über sehr kurze Strecken (zur Beschränkung auf solche zwang die Inhomogenität). Die Auswertung der Messung der Polarisationskraft am Öl führen wir in § 10 durch, schon hier sei erwähnt, daß die Größe F für sämtliche Teilchen die gleiche war, d. h. alle Teilchen bei konstanter Spannung am gleichen Orte schwebten. Für $\Phi^{*\prime}$ können wir somit in (30) für jedes x (Entfernung von der Kuppe) den Wert aus Fig. 8 einsetzen.

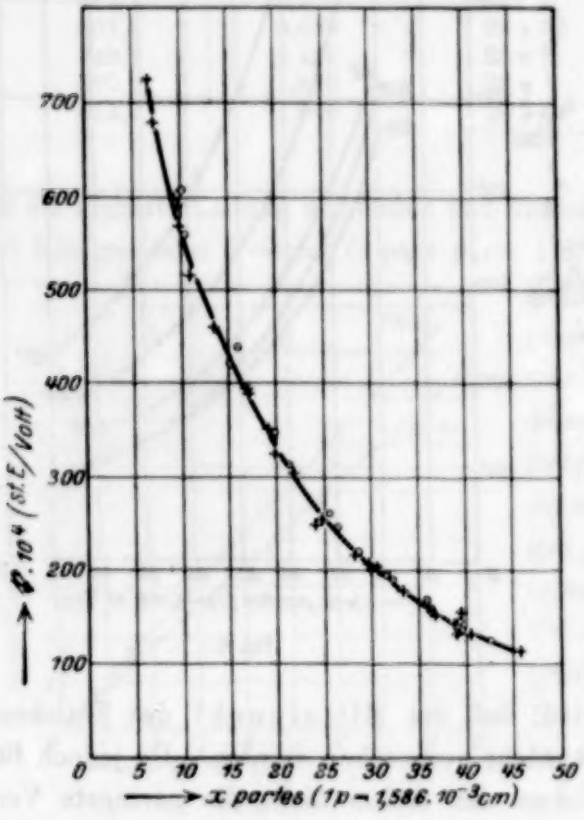


Fig. 5.

Wir geben nun zunächst in Tabelle 3 das aus (30) bestimmte f (st. E./Volt) für einen bestimmten Ort ($x = 30\,p$), die Radien a sind aus den Fallgeschwindigkeiten v_f unter Zugrundelegung des Millikanschen Wertes

für die Cunninghamsche Konstante $A = 0{,}864$† berechnet. In der vorletzten Spalte ist die Anzahl der Elektronen, die das Teilchen trug, angegeben.

In Fig. 4 ist die Größe $\frac{1-\frac{\Phi^{*2}}{\Phi^{*'2}}}{\Phi^*} = \frac{\mathfrak{k}}{\mathfrak{E}^*_{\text{hom.}}}$ für eine Reihe von Pk. als Funktion des Ortes aufgetragen. Nach (30) dürfen sich diese Kurven nur um den Parameter $\mathfrak{E}^*_{\text{hom.}}$ unterscheiden; in Fig. 5 sind diese Kurven bereits mit $\frac{mg}{c}$ multipliziert; tatsächlich fallen sie alle in eine Kurve zusammen††.

Man könnte nun daran denken, die Funktion $\mathfrak{k}(x)$ der Fig. 5, die den Feldverlauf darstellt, durch eine Näherungsformel auszudrücken, da jedoch, ihrer physikalischen Bedeutung nach, der Charakter der Funktion sehr kompliziert sein dürfte, wurde das graphische Verfahren vorgezogen. Fig. 6 zeigt die durch graphische Differentiation aus $\mathfrak{k}$ erhaltene Funktion $\frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial x}$, durch Multiplikation beider entsteht die gesuchte Funktion $\mathfrak{k}\frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial x}$ (Fig. 7), die wir zur Messung der Größe F benötigen. Wir geben diese Funktionen außerdem noch tabellarisch (Tabelle 4).

Innerhalb der betrachteten Strecke von $^1/_2$ mm variierte somit der Betrag der Feldstärke um das Fünffache, der Betrag der Polarisationskraft um das Dreißigfache. Das Vorzeichen von $\frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial x}$ und ebenso das von $\mathfrak{k}\frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial x}$ ist negativ, weil wir x von der Kuppe an positiv zählen.

Wir sind nunmehr auch in der Lage, das zweite Glied in (22) zu berechnen. Für den größten Wert von $\frac{\partial^2 \mathfrak{k}}{\partial x^2} = 250$ st. E./Volt cm^2 ($x = 10\,p$) und $a = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ beträgt es $^1/_2$ Prom. des ersten.

Wir können nunmehr an die Messung der Polarisationskraft von Metallteilchen gehen.

§ 7. Die Messungen an Quecksilber. Zunächst wurden Hg-Teilchen durch Verdampfen in einem Quarzrohr hergestellt. Der Unter-

† Der Unterschied zwischen diesem und dem Mattauchschen Wert $A = 0{,}898$ ist, ebenso wie die Knudsen-Webersche Verfeinerung des Widerstandsgesetzes für das verwendete Intervall der Teilchengrößen ($l/a < 0{,}15$), vollkommen belanglos.

†† Die Pk. 105 und 108, bei denen keine Massenbestimmung durchgeführt wurde, wurden am Punkte $x = 30$ auf die Kurve der Fig. 5 reduziert; die entsprechenden Punkte in Fig. 5 sind durch Kreuze bezeichnet.

schied gegen das Öl war sofort augenfällig: Während dort sämtliche ungeladenen Teilchen bei konstanter Spannung an gleichem Orte schwebten, traten hier sehr beträchtliche Schwankungen auf. Die entstandenen Teilchen hatten also keinen einheitlichen Charakter. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse. Der besseren Übersichtlichkeit wegen stehen in der letzten Spalte statt der Größe $F'/\bar{\sigma}$ direkt die unter Voraussetzung des Gestaltfaktors der Kugel sich ergebenden Dichten $\bar{\sigma}$. Es wird also *

$$\bar{\sigma} = \frac{3}{4\pi g} \Phi^2 t \frac{\partial t}{\partial x} .$$

(Liegt außerdem noch eine Abweichung von der Kugelgestalt vor, so erhöhen sich nach dem in § 3 Gesagten die so berechneten $\bar{\sigma}$.)

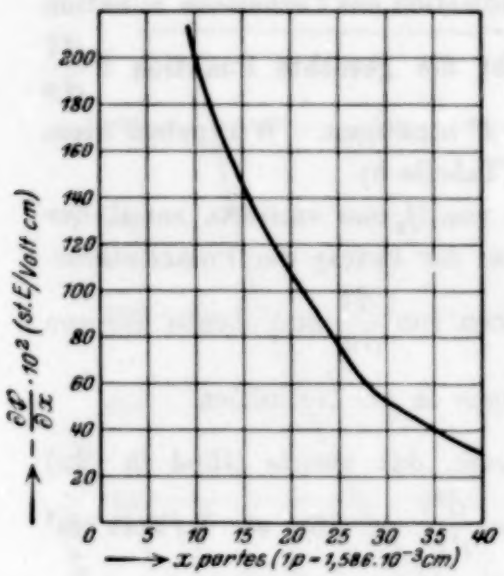


Fig. 6.

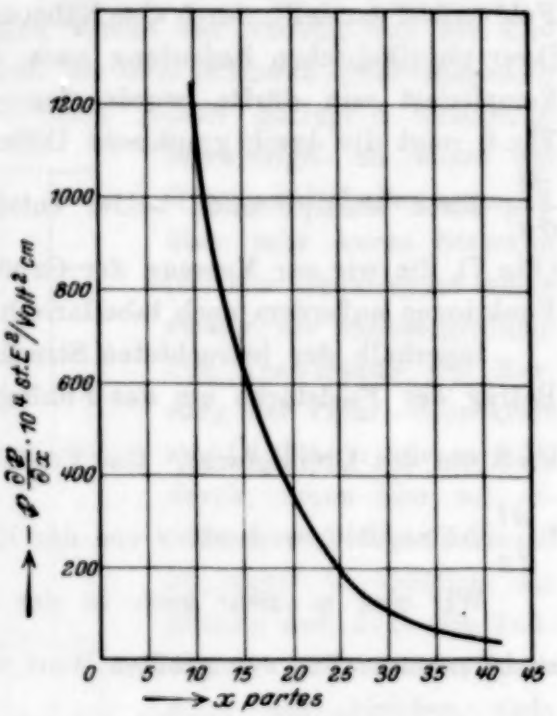


Fig. 7.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei mechanischer Zerstäubung unter hohem Druck erhalten, bei niedrigem Druck jedoch trat eine andere Gruppe von Pk. auf, die sich ziemlich einheitlich verhielten. Die Auswertung der Messungen (Tabelle 6) ergibt denn auch die normale Dichte des Quecksilbers.

Die Fallgeschwindigkeiten der untersuchten Hg-Pk. lagen zwischen 1 und $7 \cdot 10^{-3}$ cm/sec.

* Wir schreiben von nun an einfach Φ für $\Phi^{*\prime}$.

Tabelle 4.

x in partes	$f \cdot 10^4$ st. E./Volt	$-\frac{\partial f}{\partial x} 10^3$ st. E./Volt cm	$-f\frac{\partial f}{\partial x} \cdot 10^4$
10	577	2062	1174
$12^1/_2$	498	1676	835
15	436	1486	648
$17^1/_2$	383	1246	477,5
20	335	1077	361,0
$22^1/_2$	292	933	272,2
25	253	773	195,5
$27^1/_2$	226	610	137,8
30	205	527	108,0
$32^1/_2$	184	473	86,5
35	165	418	69,0
$37^1/_2$	149	362	54,0
40	135	305	42,7
$42^1/_2$	127	?	?

Tabelle 5. (Verdampftes Hg.)

Pk.	Volt	x (partes)	$\bar{\sigma}$	
Hg 1	738,2	25	2,54	
„ 2	734,6	$28^3/_4$	1,62	
„ 3	737,8	$26^1/_4$	2,13	
	1161,4	33	2,36	
„ 4	737,0	$34^1/_4$	0,99	flimmert!
	1069,0	$42^1/_2$	0,81	flimmert!
„ 5	737,0	32	1,21	
„ 6	737,0	32	1,21	
	1071,0	$40^1/_4$	1,15	
„ 7	737,0	$33^3/_4$	1,04	
	1069,8	$41^1/_2$	0,92	
„ 8	769,8	$32^3/_4$	1,23	

§ 8. **Messungen an Silber.** Tabelle 7 zeigt Ergebnisse, die an im elektrischen Lichtbogen zerstäubtem Silber erhalten wurden. Die Versuchsbedingungen waren hierbei genau denen angepaßt, die O. Trauner* zur Erzeugung kugelförmiger Einzelpartikeln und Vermeidung von Koagulation angegeben hatte (Stromstärke 2,5 bis 3 Amp., Isolierung und Beobachtung der Pk. unmittelbar nach der Entstehung). Das Zerstäubungsgefäß konnte durch einen Seitenweg auch während der Beobachtung von Stickstoff durchspült werden, ohne daß die Pk. in den Beobachtungsraum traten. Dies ermöglichte ein schnelleres und saubereres Arbeiten. Das untersuchte Fallgeschwindigkeitsintervall war 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ cm/sec.

* ZS. f. Phys. **46**, 237, 1927.

Wurde die Stromstärke niedriger als 2 Amp. gewählt, so ergaben sich noch geringere Dichten. Die Pk. 7 und 25 entstanden durch Zerstäubung mit höherer Stromstärke (25 bzw. 8 Amp.).

Tabelle 6.

Pk.	Volt	x (partes)	$\bar{\sigma}$
Hg 38	738	$10^1/_2$	14,5
„ 39	738	$11^3/_4$	12,7
„ 41	738	11	14,0
„ 42	738	11	14,0
„ 43	738	$10^3/_4$	14,4
	1160	$18^1/_2$	14,2
„ 45	738	$10^3/_4$	14,4
„ 46	738	11	14,0
„ 47	738	11	14,0
„ 49	738	$11^1/_4$	13,6
„ 50	738	$13^1/_4$	10,7
	1063	20	10,2
„ 51	738	$11^1/_2$	13,3
	1160	$19^1/_2$	12,8
„ 52	738	12	12,3
	1160	$18^1/_2$	14,2
„ 53	738	11	14,0
„ 55	738	$11^1/_2$	13,3
	1160	$18^1/_2$	14,2
			Mittel: 13,55

Tabelle 7.

Pk.	Volt	x (partes)	$\bar{\sigma}$
Ag 7	738	29	1,62
„ 9	738	32	1,13
„ 10	738	$39^1/_2$	0,62
„ 11	738	29	1,62
„ 13	738	$23^1/_4$	3,3
„ 14	738	$17^1/_2$	6,5
„ 15	738	32	1,13
„ 17	738	$19^1/_2$	5,3
„ 19	738	19	5,8
„ 20	738	20	5,0
„ 21	738	36	0,84
„ 22	738	33	1,24
„ 23	738	$19^1/_2$	5,3
„ 24	738	23	3,4
„ 25	738	$16^1/_2$	7,5

Es sei erwähnt, daß das benutzte Stickstoffgas noch Spuren von Sauerstoff enthielt, da eine zur Entfernung derselben dienende Kupferspirale versehentlich dauernd auf zu hoher Temperatur gehalten wurde

(helle statt dunkler Rotglut) und daher nicht wirksam war. Ein etwaiges Auftreten von Oxydationsprodukten kann somit nicht als völlig ausgeschlossen gelten; doch ist es unwahrscheinlich, daß dieselben eine maßgebende Rolle gespielt hätten, weil bei sämtlichen Versuchen die Ag-Elektroden nach der Zerstäubung vollständig blank blieben*. Es sei jedoch in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß an einigen Pk. (19, 21 bis 24) negative Photophorese beobachtet wurde, während die Versuche von Ehrenhaft nur positive ergaben. (Bei Trauners Anordnung konnten keine Photophoresebeobachtungen gemacht werden.)

§ 9. Vergleich der Beobachtungen mit den Resultaten der Evakuierungsmethode. Wie bereits eingangs auseinandergesetzt, liefern unsere Versuche nur ein Kriterium für Kugelgestalt und kompakte Struktur. Will man aus dem Evakuierungsverfahren ein ähnliches Kriterium gewinnen, so muß man überlegen, wie die in den Ausdruck $A^2\sigma$ eingehenden Größen definiert sind. Die Definition für den Fall der kompakten Kugel ist bekannt, hier ist σ die makroskopische Dichte und A eine für die Reflexion der Moleküle charakteristische Materialkonstante, die durch gesonderten Versuch, z. B. nach der Methode des rotierenden Zylinders, bestimmt werden kann**. Für Körper beliebiger Gestalt hingegen ist σ definiert als Dichte derjenigen Kugel gleicher Masse, die in der Flüssigkeit ($l \ll a$) gleich schnell fällt wie der betrachtete Körper. Über die Druckabhängigkeit der Beweglichkeit solcher Körper ist theoretisch nichts bekannt; experimentell ergibt sich eine ähnliche (in erster Näherung lineare) Druckabhängigkeit wie bei Kugeln. Die Konstante hat jedoch hier nichts mehr mit der obigen Materialkonstante zu tun. Über Größe und Richtung der Abweichung ist nichts bekannt, es könnten sich daher auch in manchen Fällen Abweichungen von A und von σ kompensieren. Nur wenn man (in willkürlicher Weise***) diesen Fall ausschließt, kann man ein dem unsern analoges Kriterium darin erblicken, daß die unter Voraussetzung normaler Dichte berechnete Größe A mit der auf anderem Wege gemessenen Materialkonstante übereinstimmt.

---

* Eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs wird übrigens durch glühendes Kupfer, wie dies auch bei den Traunerschen Versuchen ausschließlich Verwendung fand, niemals erreicht. Herr Prof. Ehrenhaft verwandte zu diesem Zwecke metallisches Natrium.

** R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **21**, 217, 1923; L. J. Stacy, ebenda, S. 239; K. S. van Dyke, ebenda, S. 250.

*** E. Wasser (ZS. f. Phys. **45**, 561, 1928) versucht dies durch Betrachtung einer großen Anzahl von Teilchen auf statistischem Wege zu begründen.

Man kann nun auch dort, wo eines der beiden oder beide Kriterien nicht erfüllt sind, versuchsweise die unter Voraussetzung der Kugelgestalt einerseits und normaler Cunninghamscher Konstanten andererseits berechneten Dichten vergleichen. Findet man Übereinstimmung, so liegt im allgemeinen die Annahme nahe, daß die Abweichung weder in der Gestalt noch in der Konstante des Widerstandsgesetzes liegt, sondern hauptsächlich durch nichtkompakte Struktur hervorgerufen wird. Die letztere Aussage kann auch bereits dann gemacht werden, wenn sich, wie bei manchen Quecksilber- und Silberteilchen, die nach unserer Methode berechneten Dichten sehr stark von den normalen unterscheiden. Wollte man nämlich hier versuchen, die gesamte Abweichung auf die Gestalt zurückzuführen, so käme man zu so starken Abweichungen von der Kugelform, daß diese auch im Dunkelfeld leicht erkennbar sein müßten, was indes im allgemeinen nicht der Fall ist.

Beim verdampften Quecksilber erhielt Mattauch* $A^2\sigma$ von der Größenordnung 1. Mit unseren Resultaten (Tabelle 5) besteht Übereinstimmung, wenn wir annähernd normale A annehmen, wie dies bereits von Mattauch vermutet worden ist. Daß es uns, im Gegensatz zu Mattauch, auch nach längerem Erhitzen nicht gelang, Pk. normaler Struktur zu finden, hat vermutlich seinen Grund darin, daß diese Pk. meist schnell fallen, das Evakuierungsverfahren aber noch bei Fallgeschwindigkeiten anwendbar ist, bei denen unsere Methode bereits versagt. Dies gilt jedoch nur für Pk. hoher Dichte, denn je höher die Dichte $\left(\text{genauer: je kleiner } \frac{F'}{\sigma}\right)$, desto kleiner wird, bei vorgegebener maximaler Spannung, die Distanz von der Kuppe, innerhalb der es möglich ist, ungeladene Pk. gegen die Schwerkraft auszuschweben, und desto schwieriger wird daher die Technik der Abladung. Aus diesem Grunde mußte auch von der Untersuchung der Edelmetalle hoher Dichte (Gold und Platin) vorläufig abgesehen werden.

Die Messungen an Quecksilber gestatten auch eine Aussage zu den Ergebnissen von Sanzenbacher**. Dieser Autor fand scheinbare Ladungsunterschreitungen nur bei solchen Hg-Teilchen, die nicht verdampften, während stark verdampfende Teilchen bis auf eine einzige Ausnahme Elektronen ergaben. Regener und Sanzenbacher schließen hieraus, daß die Anomalie in einer Oberflächenstörung begründet ist. Da diese im allgemeinen jedoch nur auf die Beweglichkeit von Einfluß sein

* ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.
** Ebenda **39**, 251, 1927.

kann (vgl. das in § 3 über den Einfluß einer Gasschicht auf die Polarisationskraft Gesagte), die in unsere Messungen gar nicht eingeht, so dürften die geringen Dichten nicht auf eine Oberflächenstörung allein zurückgehen. Eine solche könnte aber freilich insofern eine Rolle spielen, als sie bei Koagulationsvorgängen die Vereinigung der einzelnen Hg-Teilchen zu einer einzigen Kugel verhindern und so das Bestehen „traubenförmiger" Aggregate ermöglichen könnte.

Was nun die Ergebnisse beim Silber betrifft, so zeigen die Teilchen, die durch Zerstäubung bei niedriger Stromstärke erzeugt wurden, nach Trauner* $A^2\sigma$, die, bei als normal vorausgesetzter Dichte, A von der Größenordnung 0,2 liefern. Durch Vergleich mit unseren Ergebnissen geht jedoch hervor, daß auch hier, ebenso wie beim Quecksilber, die Mattauchsche Auffassung wahrscheinlicher ist, wonach die A annähernd normal sind und der Hauptteil der Abweichung in der Dichte begründet ist. Dies ist, wie bereits mehrfach auseinandergesetzt, entweder durch Koagulation (so deutet schon Trauner seinen Befund) oder durch sonstige Abweichung von der kompakten Struktur zu erklären.

Bei Stromstärken von 2,5 bis 3 Amp. erhält Trauner $A^2\sigma$, die er als einheitlich ansieht, obwohl sie von 6 bis 17 schwanken (dadurch, daß in den Tabellen nicht die $A^2\sigma$ selbst, sondern bereits die unter Voraussetzung normaler Dichte berechneten A erscheinen, die den Wurzeln aus den ersteren proportional sind, kann man diesen Umstand leicht übersehen). Der Unterschied zwischen seinen und unseren Messungen (Tabelle 7) ist daher nicht so groß, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die $A^2\sigma$ nach Ausgleichsmethoden (linear) berechnet sind, die systematisch zu hohe Werte geben**. Eine erschöpfende Diskussion wird aber erst möglich sein, wenn Evakuierungsverfahren und Messung der Polarisationskraft an gleichen Teilchen durchgeführt worden sind.

§ 10. Die Dielektrizitätskonstante der Ölprobekörper. Da wir beim Öl Kugelgestalt und kompakte Struktur voraussetzen dürfen, läßt sich durch Messung der Polarisationskraft die DK. bestimmen. Es wird

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{\Phi^2 \mathfrak{f}\frac{\partial h}{\partial x}}\cdot\frac{4\pi\sigma g}{3}.$$

Nach der Methode der Kraftwirkung auf große Kugeln hat bereits Boltzmann DK. gemessen. Die DK. dünner Schichten haben Dorsch und

* ZS. f. Phys. **46**, 237, 1927.

** Vgl. E. Wasser, ebenda **45**, 561, 1927.

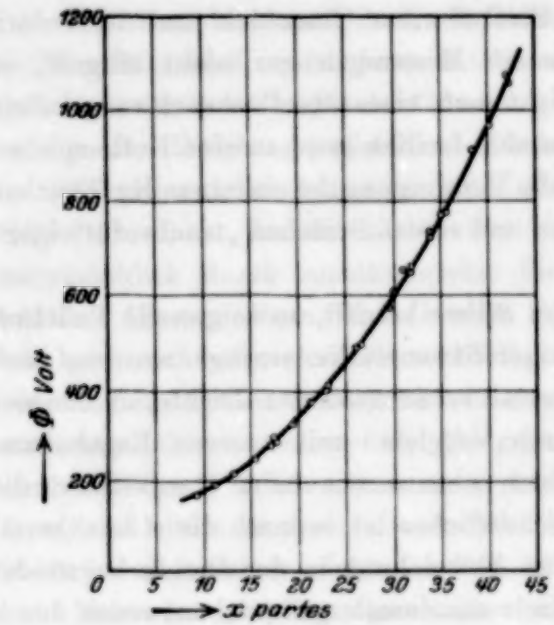


Fig. 8.

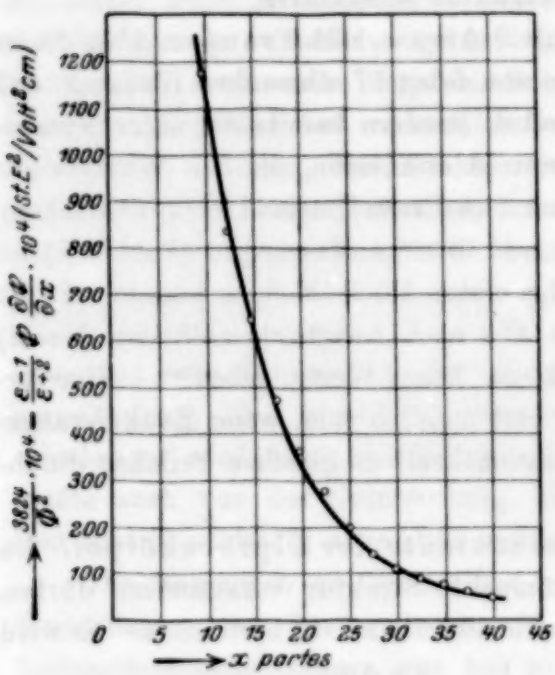


Fig. 9.

Kallmann* untersucht, um zu prüfen, ob in der Nähe der Oberfläche eine Strukturänderung eintritt, wie dies von verschiedenen Autoren zur Erklärung starker Phasengrenzkräfte vermutet worden war. Eine solche Strukturänderung hätte sich in einer Abweichung der DK. von ihrem makroskopischen Wert zeigen müssen, es wurde aber keine Abweichung gefunden. Die Bedingungen zur Untersuchung dieser Frage liegen nun bei kleinen Teilchen etwas günstiger, da hier das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen noch viel größer wird als bei dünnen Schichten der gleichen Größenordnung. Andererseits ist zu beachten, daß hier nur solche Strukturänderungen sich bemerkbar machen werden, bei denen nicht nur $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$, sondern auch $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\sigma}$ eine Änderung erfährt. Zur Auswertung der Messungen wird die Größe Φ in Fig. 8 für mehrere Pk. als Funktion des Ortes aufgetragen. Tabelle 8 enthält außerdem die gleichen Punkte numerisch.

Fig. 9 stellt die Größe $\frac{4\pi\sigma g}{3\Phi^2} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\mathfrak{k}\frac{\partial\mathfrak{k}}{\partial x}$ als Funktion des Ortes dar. Die Ringe entsprechen der gänzlich unabhängig hiervon bestimmten

* H. Kallmann und K. E. Dorsch, ZS. f. phys. Chem. **126**, 305, 1927.

Tabelle 8.

Volt	partes	Volt	partes
180	10	493,9	$26^3/_4$
191,7	$11^1/_4$	576,3	$29^3/_4$
220,7	$13^1/_4$	609,7	$30^1/_4$
246,7	$15^1/_2$	658,7	$31^1/_4$
288,7	$17^1/_4$	658,7	32
293,8	$17^1/_2$	657,1	32
289,1	$17^3/_4$	737,0	34
326,2	$19^1/_2$	737,0	34
376,3	$21^1/_2$	728,8	34
395,0	23	777,0	$35^3/_4$
411,4	$23^1/_4$	914,2	$38^1/_2$
490,4	$26^1/_4$	965,8	$40^1/_4$
492,3	$26^1/_4$	1059,4	$42^1/_4$
491,1	$26^3/_4$	1072,2	$42^1/_4$

Funktion $\mathfrak{k}\,\frac{\partial \mathfrak{k}}{\partial x}$ (Fig. 7), als Kurve konnte diese wegen der genauen Übereinstimmung nicht getrennt eingezeichnet werden. Durch Vergleich der beiden Funktionen an 13 verschiedenen Orten ergibt sich $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} = 0{,}976$. Die makroskopisch bei Hörfrequenz bestimmte DK. ergab sich zu 2,25, was einem $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ von 0,295 entsprechen würde. Unsere Ölteilchen verhalten sich also in bezug auf ihre Polarisationskraft nahezu wie leitende Kugeln. Erwähnt sei, daß bei makroskopischer Prüfung des Öls keine Spur von Leitfähigkeit festzustellen war. Zur Erklärung dieses überraschenden Resultats könnte man etwa versuchen anzunehmen, daß die Teilchen eine dünne leitende Oberflächenschicht besaßen (z. B. Wasser), doch wäre dies im Hinblick auf die angewandte sorgfältige Trocknung* unwahrscheinlich. Auch die Wirkung einer Ionendoppelschicht, deren Existenz durch andere Erfahrungen wahrscheinlich gemacht wird, dürfte zur Erklärung kaum ausreichen, da eine so starke Polarisierbarkeit der Doppelschicht, wie man sie hier annehmen müßte, schwer vorstellbar wäre. Schließlich könnte man sich den Tatbestand etwa durch folgende Überlegung verständlich zu machen versuchen: Bekanntlich sind vom Standpunkt der Maxwellschen Theorie alle Körper ausnahmslos als Dielektrika mit Leitfähigkeit aufzufassen, und auch ein und derselbe Körper kann als Leiter oder Dielektrikum angesehen werden, je nachdem, ob bei dem speziellen dynamischen Vorgang, der gerade betrachtet wird,

* Beschrieben z. B. bei K. Scharf, Dissertation Wien, 1927.

Leitungs- oder Verschiebungsstrom überwiegt. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir jenen Einstellungsvorgang zu betrachten, dessen Endzustand unserem statischen Problem entspricht. Sobald wir hier eine endliche (im übrigen beliebig kleine) Leitfähigkeit annehmen, ist der schließlich erreichte Endzustand die Ladungsverteilung des leitenden Problems. Je nach der Größe der Leitfähigkeit wird aber die Zeit, die bis zur Erreichung dieses Zustandes vergeht, groß oder klein gegen die Beobachtungsdauer (wenn Wechselspannung verwendet wird, gegen die Frequenz). Im ersten Falle haben wir es mit einem Dielektrikum, im zweiten Falle mit einem Leiter zu tun. Es wäre nun denkbar, daß die Größe dieser Zeit nicht nur, wie die Relaxationszeit, von Leitfähigkeit und DK., sondern auch noch vom Kugelradius abhängt in der Weise, daß bei sehr kleinem Kugelradius der statische Zustand früher erreicht ist als bei großem. Zur Prüfung dieser Auffassung wäre das hier skizzierte Problem durchzurechnen; vom experimentellen Standpunkt aus wird es notwendig sein, zunächst die hier an Öl durchgeführten Messungen an anderen dielektrischen Substanzen zu wiederholen und dann auch das Verhalten im Wechselfeld bei variabler Frequenz zu studieren*. Die Anwendung eines Wechselfeldes ist aus technischen Gründen auch bei metallischen Pk. vorteilhaft, da hier das Teilchen zur Untersuchung der Polarisationskraft nicht erst abgeladen werden muß. Die Kraft $e\mathfrak{E}$ bewirkt nur, daß der Pk. im Dunkelfeld nicht als Punkt, sondern als Strich erscheint, was für die Messung nicht weiter stört. Auf diesem Wege dürfte es gelingen, auch Metallpartikel höchster Dichte (Gold, Platin) zu untersuchen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Ehrenhaft für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Unterstützung durch rasche Gewährung aller verfügbaren experimentellen Hilfsmittel meinen herzlichsten Dank zu sagen. Den Herren stud. phys. P. Selner und N. Nemec danke ich für ihre unermüdliche Hilfe bei Vorbereitung und Durchführung der Messungen.

Wien, III. Physikal. Institut der Universität, im April 1928.

---

* Anm. bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Arbeit (Proc. Roy. Soc. **123**, 185, 1929) berichten H. E. Watson und A. S. Menon über Versuche, wonach die elektrische Durchschlagsfestigkeit dünner Ölschichten bei Dicken $< 14\,\mu$ sprunghaft auf einen sehr geringen Wert sinkt. Sollte dieses Ergebnis sich bestätigen (es scheint zunächst im Gegensatz zu den — allerdings an Kristallen gewonnenen — Resultaten von Joffé zu stehen), so dürfte der hier geschilderte Befund wohl damit in Zusammenhang zu bringen sein.

Mehrfachabsorption und sekundäre *K*-Absorptionsgrenze im Röntgengebiet.

Von B. B. Ray in Calcutta.

(Eingegangen am 10. Februar 1929.)

Unter der Annahme, daß ein einzelnes Strahlungsquant gleichzeitig von zwei oder mehr Elektronen absorbiert werden kann, die sich in verschiedenen Energieniveaus des Atoms befinden, lassen sich die von Nuttall, Lindsay und Van Dyke beobachteten sekundären Absorptionskanten erklären. Die berechneten Werte liegen den beobachteten sehr nahe. Ferner wird gezeigt, daß unter der Annahme freier Elektronen in Metallen die Kosselschen Feinstrukturabsorptionskanten im Röntgengebiet, soweit es sich um reine Metalle handelt, nicht auftreten können.

Einleitung. Vor kurzem hat es sich gezeigt, daß die Absolutwerte sowohl der Emissionslinien als auch der Absorptionskanten im Röntgengebiet von der chemischen Bindung und dem physikalischen Zustand des Atoms selbst abhängig sind. Als erster hat Bergengreen* die Andeutung eines solchen Einflusses bei der Untersuchung der Absorptionsspektren des Phosphors gefunden. Dann ging Lindh** in dieser Richtung systematischer vor und machte die außerordentlich wichtige Entdeckung, daß sich die Röntgenabsorptionsspektren eines Elementes oft weitgehend mit dem chemischen Zustand in der untersuchten Substanz ändern. Seine ersten Versuche beschränkten sich auf Chlor-, Schwefel- und Phosphorverbindungen; aber später dehnte er sie auf fast alle Elemente aus, deren Atomnummer unterhalb der des Eisens liegt. Fricke*** fand die gleichen Effekte in Aluminium- und Magnesiumverbindungen. Später hat eine große Zahl von Forschern diese Frage systematisch untersucht, und alle sind zu dem gleichen Schluß gekommen, daß im allgemeinen das Absorptionsspektrum eines Elementes in einer homogenen chemischen Verbindung außer der Unstetigkeitsstelle der Absorption gewisse hellere und dunklere Linien auf der Seite der kurzen Wellenlängen zeigt. Diese „Feinstruktur" ist manchmal mehr und manchmal weniger stark ausgebildet. Im Ganzen zeigen die Versuchsergebnisse, daß die Absorptionsspektren aller der Verbindungen, in denen die Wertigkeit eines Elementes dieselbe bleibt, innerhalb der Versuchsfehler identisch miteinander sind (Lindh). Natürlich gibt es einige allgemeine Ausnahmen. Diese Beobachtungen gelten nicht nur für die *K*-Absorptionsgrenze der leichteren Elemente,

* M. Siegbahn, Spectroscopy of X-Rays, S. 142.

** A. E. Lindh, Diss. Lund 1923; ZS. f. Phys. **31**, 210, 1925.

*** H. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920.

sondern dieselben Eigentümlichkeiten treten auch in den *L*-Absorptionsspektren auf*. Vor kurzem hat Nuttall** bei der Verwendung des reflektierenden KCl-Kristalles als Absorbens nicht weniger als sechs Absorptionskanten für Chlor gefunden, die alle die Absorptionskanten umfassen, die Lindh in verschiedenen Chlorverbindungen verschiedener Wertigkeit beobachtet hat. In der gleichen Verbindung beobachtet Nuttall für Kalium sechs Absorptionskanten, wogegen Lindh nur eine findet. Ähnliche Beobachtungen sind von Lindsay und Van Dyke*** an Calciumverbindungen angestellt worden. Diese Versuche stellen die früheren Annahmen von Lindh und anderen in Frage, nämlich, inwieweit die Wertigkeit eines Elementes in einer Verbindung solch eine enorme Änderung hervorrufen kann. Obgleich in dieser Richtung schon sehr viele Experimentaluntersuchungen veröffentlicht sind, ist für diese bemerkenswerte Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung gefunden worden. In einer kurzen Notiz in Nature**** habe ich gezeigt, daß das Auftreten dieser sekundären Kanten sich unter der Annahme der Mehrfachabsorption eines einzigen Quants durch Elektronen in verschiedenen Niveaus erklären ließe, und es ist der Zweck dieser Arbeit, die Einzelheiten der Berechnungen zu bringen und auch auf gewisse neue Gesichtspunkte hinzuweisen, die sich auf die Feinstrukturkanten eines Elements und ihre Abhängigkeit von der Wertigkeit des Elements in der Verbindung beziehen.

Deutung der experimentellen Beobachtungen. Alles, was wir uns über die „Feinstruktur" der Röntgenabsorptionskanten vorstellen, stammt von Kossel und läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Die Haupt-*K*-Grenze entspricht der Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus der *K*-Schale an die Oberfläche des Atoms zu befördern, und die folgenden Maxima, sagen wir *A*, *B*, ... usw. entsprechen dem Übergang des *K*-Elektrons zu gewissen virtuellen optischen Bahnen. Der zu diesem Übergang notwendige Energiebetrag ist größer als der der wahren *K*-Grenze entsprechende, und daher liegen diese Kanten auf der kurzwelligen Seite der Haupt-*K*-Kante. Nach Kossel müßten alle Feinstrukturlinien der Hauptgrenze sehr nahe liegen, und in keinem Falle dürfte die Differenz

---

* Tandenberg in Siegbahn, Spectroscopy of X-Rays.; J. Nishina, Phil. Mag. **49**, 521, 1925; K. Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1925; D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.

** J. C. Nuttall, Phys. Rev. **31**, 742, 1928.

*** Geo. A. Lindsay und Geo. D. Van Dyke, Phys. Rev. **27**, 508, 1926.

**** B. B. Ray, Nature vom 17. Nov. 1928.

zwischen dieser und der äußersten Feinstrukturlinie das Ionisationspotential des betreffenden Atoms überschreiten. Versuche von Lindh, Nishina und Nuttall zeigen deutlich, daß, wenn auch „Feinstrukturlinien" innnerhalb der von Kossel vorausgesagten Grenze liegen mögen, jedenfalls auch Linien oder Kanten jenseits dieser Grenze zu finden sind, und diese werden „sekundäre Absorptionskanten" (zur Unterscheidung von den Feinstrukturlinien) genannt. Lindh hat darauf hingwiesen, daß der Abstand dieser sekundären Kanten wesentlich von der Wertigkeit des Elements in der Verbindung abhängt; dagegen widerspricht Nuttalls Versuch mit einer einfachen Verbindung wie K Cl, in der Chlor rein einwertig auftritt, der Lindhschen Hypothese insofern direkt, als er alle von Lindh in Chlorverbindungen verschiedener Wertigkeit gefundenen Absorptionskanten beobachtet.

Robinson*, Stoner** und andere haben versucht, die außerhalb der Feinstrukturgrenze liegenden sekundären Kanten durch mehrfache Ionisation des Atoms zu erklären. Unter diesen Umständen müßte aber die Frequenz der charakteristischen Emissionslinien des ionisierten Atoms so viel von der des normalen abweichen, daß sie sich im Spektrographen deutlich trennen lassen müßten; so große Verschiebungen der Emissionslinien sind aber nicht beobachtet worden***. So erklärt also weder die Wertigkeits- noch die Ionisationstheorie das Vorhandensein dieser Absorpsionskanten befriedigend.

Es scheint, wie oben bemerkt wurde, daß sich eine einfache Erklärung dieser beobachteten Tatsachen folgendermaßen geben läßt.

Bei den gewöhnlichen Absorptionserscheinungen wird die Energie der einfallenden Strahlung dazu benuzt, ein Elektron aus einem der Energieniveaus (z. B. dem K-Niveau) auf Niveaus zu heben, die oberhalb der Atomoberfläche liegen. Strahlung höherer Frequenzen wird ebenfalls absorbiert, und der Energieüberschuß wird dazu verwendet, dem herausfliegenden Elektron kinetische Energie mitzuteilen. Um die sekundäre Absorption zu erklären, wird angenommen, daß ein einziges Strahlungsquant nicht nur von einem einzelnen Elektron eines Atoms, sondern gleichzeitig von zwei oder mehr Elektronen aus verschiedenen Energieniveaus des Atoms absorbiert werden kann. Die Quanten, die gleichzeitig zwei oder mehr Elektronen (z. B. eins aus dem K- und das andere aus

* H. R. Robinson, Phil. Mag. **4**, 763, 1927.
** E. C. Stoner, ebenda **2**, 97, 1926.
*** Wir handeln hier von den charakteristischen Emissionslinien und nicht von den Funkenlinien der Röntgenspektren. (Vgl. Ray, Phil. Mag. **1**.)

dem M-Niveau) aus dem Atom entfernen können, werden auch selektiv absorbiert werden und daher als Absorptionskanten auf der kurzwelligen Seite der Haupt-K-Grenze erscheinen. Der direkteste Beweis für doppelte Absorption eines Strahlungsquants, deren Ergebnis die gleichzeitige Entfernung von mehr als einem Elektron aus verschiedenen Röntgenstrahlniveaus ist, ist von Coster und Druyvesteyn* und auch von Dauvillier** deutlich beobachtet worden; sie haben mit einer Röntgenröhre, die besonders dazu konstruiert war, intensive Röntgenfluoreszenzstrahlung in einem Sekundärstrahler hervorzurufen, durch Fluoreszenz K-Funkenlinien erregt.

Der doppelte Absorptionsprozeß des einfallenden Quants im Atom, bei dem ein oder mehrere Elektronen aus anderen als dem K-Niveau entfernt werden, bestimmt im wesentlichen die Lage der sekundären Kanten und kann auf verschiedene mögliche Weisen vor sich gehen. So kann das einfallende Quant ein Elektron aus der Valenzschale oder aus der M_2- (M_{II}, M_{III}) oder M_1-Schale entweder auf irgend ein höheres optisches Niveau oder ins Unendliche heben, oder das Elektron vom M_1- zum M_2-Niveau befördern, wenn Platz dafür vorhanden ist, und so fort, und so Veranlassung geben für eine Reihe von Möglichkeiten für das Auftreten sekundärer K-Kanten. Von diesem Gesichtspunkt aus läßt sich der Abstand der sekundären K-Kante von der Hauptabsorptionsgrenze nur für reine Elemente grob berechnen, für die die Energiewerte verschiedener Niveaus berechnet werden konnten. Aus verschiedenen Gründen haben Stoner***, Andrewes, Davies und Horton**** und Ray† aus röntgenographischen Daten geschlossen, daß in den meisten Elementen während des einfachen Absorptionsprozesses die Energie der einfallenden Strahlung dazu verwendet wird, das Elektron aus irgend einem der Energieniveaus (z. B. K-Niveau) auf Niveaus zu heben, die außerhalb der Atomoberfläche liegen. Aus der Kenntnis der Werte für die optischen Niveaus N_1, N_2 usw. und aus den Messungen der K-Absorptionskante und der Emissionslinien $K\beta_1$, $K\beta_2$ ($K \leftarrow M_2$, $K \leftarrow N_2$) kann man natürlich die Bahn bestimmen, auf der sich das Elektron nach seiner Entfernung aus der K-Schale befindet; wenn man es auch normalerweise in der Bahn erwarten würde, die die azimutale Quantenzahl 2 hat.

---

* D. Coster und M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927.

** A. Dauvillier, C. R. **177**, 1923.

*** E. C. Stoner, Phil. Mag. **2**, 97, 1926.

**** U. Andrewes, A. C. Davies und F. Horton, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 649, 1928.

† B. B. Ray, Indian Journ. of Phys., erscheint demnächst.

Bezeichnen wir mit den Symbolen $\nu_{K\infty}$ oder $\nu_{M\infty}$ die Energie, die nötig ist, um ein Elektron vom K- oder M-Niveau ins Unendliche zu befördern und mit ν_{KN_1} oder $\nu_{M_1M_2}$ die Energie, die nötig ist, um ein Elektron von K nach N_1 bzw. von M_1 nach M_2 zu bringen, so können wir, wie die folgende Tabelle zeigt, den tatsächlichen Abstand der sekundären Absorptionskanten von der Hauptgrenze berechnen.

Die Werte für M_1 und M_2 sind aus der Stonerschen Kurve (l. c.) interpoliert und die N_1-Niveaus entsprechen den Ionisationspotentialen des Atoms. Mit Nuttall ist die erste Kante mit A, die zweite mit B usw. bezeichnet.

Kalium ($2K\ 2L_1\ 6L_2\ 2M_1\ 6M_2\ 1N_1$).

Aus röntgenographischen Messungen der K-Absorptionsgrenze und der Emissionslinie $K\beta_2$ des Kaliums ($K \leftarrow N_2$) — N_2 ist ein virtuelles Niveau — ergibt sich, daß das Elektron beim Absorptionsprozeß ins Unendliche geschleudert wird.

Kanten	Sylvin	Lepidomelan	Phlogopit	Übergang	Berechnet
A	—	—	—	$\nu_{K\infty}$	—
$A-B$	4,9	3,2	2,8	$\nu_{K\infty}+\nu_{N_1\infty}$	4,1
$A-C$	15,6	11,3	12,8	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_1N_1}$	15,0
$A-D$	—	18,9	19,5	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_2\infty}$	19,1
$A-E$	27,8	26,4	26,4	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_2\infty}+\nu_{N_1\infty}$	23,2 (?)
$A-F$	67,4	67,7	65,7	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_1\infty}$	45,0
				$\nu_{K\infty}+\nu_{M_1\infty}+\nu_{M_2\infty}$	64,1 (?)

$M_1 = 45$ Volt, $M_2 = 19{,}1$ Volt, $N_1 = 4{,}1$ Volt.

Calcium ($2K\ 2L_1\ 6L_2\ 2M_1\ 6M_2\ 2N_1$).

Es läßt sich aus röntgenographischen Daten zeigen, daß das Elektron der K-Schale beim Absorptionsprozeß ins Unendliche fliegt.

Kanten	Calcit	Gips	Fluorit	Übergang	Berechnet
A	—	—	—	$\nu_{K\infty}$	—
$A-B$	13,3	15,3	16,0	$\nu_{K\infty}+2\nu_{N_1\infty}$	12,2
$A-C$	29,5	31,6	33,7	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_2\infty}$	24,7
				$\nu_{K\infty}+\nu_{M_2\infty}+\nu_{N_1\infty}$	31 (?)
$A-D$	49,1	—	46,2	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_1\infty}$	50,0

$M_1 = 50$ Volt, $M_2 = 24{,}7$ Volt, $N_1 = 6{,}1$ Volt.

Chlor ($2K\ 2L_1\ 6L_2\ 2M_1\ 5M_2$).

In diesem Falle wird das Elektron der K-Schale unter Verletzung des Auswahlprinzips durch Strahlungsabsorption nach N_1 gehoben.

Kanten	Sylvin	Übergang	Berechnet
A	—	ν_{KN_1}	—
$A-B$	4,0	$\nu_{K\infty}$	4,3
$A-C$	10,9	$\nu_{KN_1}+\nu_{M_2N_1}$	8,9
		$\nu_{KN_1}+\nu_{M_2N_3}$	11,0
$A-D$	15,5	$\nu_{KN_1}+\nu_{M_2\infty}$	13,3
$A-E$	19,2	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_2\infty}$	17,6
$A-F$	27,3	$\nu_{KN_1}+\nu_{M_1M_2}$	26,7
$A\rightarrow$	über 50 Volt	$\nu_{K\infty}+\nu_{M_1\infty}$	über 40 Volt

$M_1 = 40$ Volt, $M_2 = 13{,}3$ Volt, N_1 (optisch) $= 8{,}95$ Volt.

Es ist klar, daß, obgleich der Abstand der Kante A von den Kanten B, C, D usw. nach den obigen Ausführungen im wesentlichen einem mehrfachen Absorptionsprozeß zuzuschreiben ist, die berechneten Werte für die betrachteten Übergänge aus folgendeu Gründen nur angenähert richtig sein können.

a) Bei der Berechnung werden die Elemente so behandelt, als ob sie frei wären, und der Einfluß der Wertigkeit und der Bindung im Kristall ist nicht in Betracht gezogen.

b) Bei der mehrfachen Absorption wird die Energie, die nötig ist, um mehr als ein Elektron aus verschiedenen Schalen zu entfernen, etwas größer als die arithmetische Summe der einzelnen Niveauenergien sein. Einige Autoren sind der Ansicht, daß nach der Entfernung eines Elektrons aus irgend einer der inneren Schalen die Energiewerte aller übrigen Schalen des ionisierten Atoms gleich denen des Atoms mit der nächst höheren Ordnungszahl sein werden. Diese Annahme kann für die doppelte Ionisation der K-Schale richtig sein; aber angesichts der Rolle, die das Elektron als äußere Abschirmungskonstante spielt, erscheinen so die Energien der höheren Niveaus des ionisierten Atoms zu hoch.

c) Die Werte für M_1 und M_2 sind mit einer gewissen Unsicherheit interpoliert.

Feinstrukturen in Metallen*: Aus den Lindhschen Versuchen hat sich ergeben, daß bei der Untersuchung reiner Elemente (in metallischer Form) im allgemeinen keine Feinstrukturlinien (die von den sekundären Absorptionskanten zu unterscheiden sind) beobachtet werden. Wenn, wie allgemein mit Kossel angenommen wird, die Feinstrukturkanten durch den Übergang eines Elektrons von der K-Schale nach verschiedenen optischen

* Einzelheiten für diesen Abschnitt werden vom Verf. gemeinsam mit Herrn P. C. Mahanti in einer besonderen Arbeit veröffentlicht.

Niveaus des betrachteten Atoms entstehen, so läßt sich schwer verstehen, warum diese Linien in metallischen Elementen nicht auftreten sollten. Es scheint, daß sich das Nichtauftreten dieser Kanten bei der Benutzung dünner Metallplatten als Absorbens mit Hilfe der Annahme erklären läßt, daß in Metallen freie Elektronen vorhanden sind. Die Hauptabsorptionskante stammt von dem Übergang eines Elektrons von einer stationären Bahn innerhalb des Atoms zu einer zweiten optischen Bahn, die beide bestimmte Energiewerte besitzen. Dagegen sind in Metallplatten das äußerste Elektron oder die äußersten Elektronen frei, so daß hier optische Niveaus bestimmter Energie, wie sie in den Dämpfen dieser Metalle beobachtet werden, in Wirklichkeit nicht existieren. Der Übergang eines Elektrons von der *K*-Schale zur Oberfläche des Atoms durch Absorption von Strahlung setzt das Elektron einfach innerhalb des Metalls in Freiheit, und solange seine Energie zum Verlassen des Metalls nicht ausreicht, bleibt es in demselben. Die weitere, zur Entfernung des Elektrons aus dem Metall notwendige Energie hängt von der Natur des Materials und dem Kristallgitter ab und beträgt im allgemeinen etwa 4 bis 5 Volt. So wird nicht nur die Kosselsche Feinstruktur in Metallen fehlen, sondern es wird auch das Gebiet stärkster kontinuierlicher Absorption auf ein Gebiet (von etwa 4 bis 5 Volt) beschränkt sein, das kleiner als das Ionisationspotential des betrachteten Atoms ist.

In den Metalloiden ist das Valenzelektron nicht frei, und daher werden, wenn der Abstand zwischen den Atomen im Molekül groß genug ist und damit die virtuellen optischen Nivaus möglich sind, die Kosselschen Feinstrukturkanten erscheinen.

Interessant sind die Fälle, in denen Metalle Verbindungen eingehen, in denen nicht wie in der Metallplatte freie Elektronen existieren. Das Metall wird sich in der Verbindung insoweit wie ein Metalloid benehmen, als es sich um die Feinstrukturkanten handelt. Dies wird durch die Versuche von Fricke (Al und Mg), Lindh (K, Ti, V, Cr, Mn und Fe) und Chamberlain (Ti, V und Cr) an Metallen, von Lindh (S und Cl) an Metalloiden und auch von anderen Autoren an verschiedenen Verbindungen bestätigt.

Nachdem diese Arbeit geschrieben war, haben Lindsay und Voorhees* eine Arbeit „Über die *K*-Absorptionskante des Eisens“ veröffentlicht; die Verfasser haben die Mehrfachheit der *K*-Absorptionskante des Eisens sowohl am Metall als auch an Verbindungen untersucht. Diese

* G. A. Lindsay und H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6**, November 1928.

Strukturen haben sich als ähnlich denen der Atome Ca, Cl und K ergeben Wenn auch die Verfasser keine Rechnungen geben, ist ihre Erklärung die. gleiche, wie in der vorliegenden Arbeit.

Es möge darauf hingewiesen werden, daß die Abstände der Kanten K_1, K_2 ... von der Haupt-K-Kante für Eisen in Volt von derselben Größe sind, wie sie Andrewes, Davies und Horton und andere bei ihren Untersuchungen der kritischen Potentiale für weiche Röntgenstrahlen für dasselbe Metall im Gebiet zwischen 40 und 200 Volt gefunden haben. Als Ursache dieser kritischen Potentiale ist von Mazumder und dem Verfasser* die gleichzeitige Entfernung von mehr als einem Elektron durch einfallende Kathodenstrahlen genügender Geschwindigkeit angegeben worden. Eine ähnliche Berechnung ließe sich für die Verschiebung der sekundären Absorptionskanten unter der Annahme anstellen, daß gleichzeitig mit einem K-Elektron durch Strahlungsabsorption mehr als ein Elektron aus den äußeren Bahnen auf einmal entfernt wird.

Die Versuchsergebnisse über die kontinuierliche Absorption an der Hauptkante für metallisches Eisen stehen mit den in dem Abschnitt „Feinstruktur in Metallen“ gemachten in Übereinstimmung.

Herrn Prof. D. M. Bose und Herrn Prof. A. Sommerfeld sage ich meinen besten Dank für viele hilfreiche Hinweise.

Calcutta, University College of Science.

* Wird demnächst in „Nature“ erscheinen.

Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 22. März 1929.)

Einer und derselben klassischen mechanischen Größe — der Geschwindigkeit des Elektrons — korrespondieren in der Diracschen Theorie zwei verschiedene quantenmechanische Größen, die man als korpuskulare und als Wellengeschwindigkeit des Elektrons bezeichnen kann.

1. Die Wellengleichung für das Elektron lautet nach Dirac†

$$(P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 mc)\,\psi = 0, \tag{1}$$

wo zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} P_k &= p_k + \frac{e}{c} A_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c} A_k \quad (k = 0, 1, 2, 3), \\ x_0 &= ct, \quad x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z \end{aligned}\right\} \tag{1*}$$

gesetzt ist. Die Ladung des Elektrons ist hier mit $-e$ bezeichnet; A_1, A_2, A_3 sind die Komponenten des Vektorpotentials, A_0 das negative skalare Potential.

Die Gleichung (1) kann auch in der Form

$$H\psi + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \tag{2}$$

geschrieben werden, wo H den Hamiltonschen Operator

$$H = eA_0 + c\,(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 mc) \tag{3}$$

bezeichnet. Wir wollen voraussetzen, daß die vierreihigen Matrizen α_1, α_2, α_3, α_4 hermitisch sind; dann ist der Operator H selbstadjungiert.

Die sogenannte Bewegungsgleichung für einen Operator F lautet

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HF - FH). \tag{4}$$

† P. A. M. Dirac, The Quantum Theory of the Electron. Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928.

Diese Gleichung drückt die folgende mathematische Tatsache aus*. Konstruiert man mit Hilfe eines vollständigen Systems von Lösungen ψ_n der Gleichung (2) die Matrix $\| F_{mn} \|$ für einen Operator F, so ist die Ableitung nach der Zeit des Matrixelements

$$F_{mn} = \int \bar{\psi}_m F \psi_n \, dx\, dy\, dz \tag{5}$$

gleich dem entsprechenden Matrixelement für den Operator auf der rechten Seite von (4), d. h.

$$\frac{dF_{mn}}{dt} = \left\{ \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (HF - FH) \right\}_{mn}. \tag{6}$$

Die Gleichung (4) kann folgendermaßen physikalisch gedeutet werden. Ist einer klassischen Größe der Operator F zugeordnet, so liefert die Formel (4) den Operator für die Ableitung dieser Größe nach der Zeit.

2. Man könnte jetzt fragen: Wie kommt es, daß in unseren Formeln die Zeit eine bevorzugte Rolle spielt, während in der Relativitätstheorie die Koordinaten und die Zeit formal symmetrisch auftreten? Dies Bedenken läßt sich indessen leicht beheben.

Die in der Relativitätstheorie herrschende Symmetrie in bezug auf die Koordinaten und die Zeit ist eine rein formale und gilt nur insofern, als man reelle und imaginäre Größen nicht zu unterscheiden braucht. In Wirklichkeit ist aber die Zeit (allgemeiner: die zeitartige Variable) durch das Vorzeichen in der metrischen Fundamentalform von den räumlichen Variablen ausgezeichnet und spielt eine ganz besondere Rolle.

Wir wollen diesen Sachverhalt etwas näher erörtern, indem wir das Eigenwertproblem für einen Operator F betrachten.

In den Formeln (2) bis (6) haben wir die Zeit als unabhängige Variable gewählt, und in allen Operatoren und ihren Eigenfunktionen tritt sie dementsprechend nur als Parameter auf. Das Grundgebiet für die Operatoren ist dann der gesamte unendliche Raum, d. h. ein gewisser Variabilitätsbereich für die räumlichen Variablen; über dies Grundgebiet ist z. B. in der Formel (5) zu integrieren. An der Grenze des Grundgebietes müssen die Eigenfunktionen gewissen Randbedingungen genügen. Wählt man dagegen etwa die Koordinate x als unabhängige Variable, so sind alle Operatoren durch y, z und t auszudrücken, wobei x nur als Parameter auftreten darf. Als Grundgebiet wäre dann ein gewisses

* Vgl. hierzu V. Fock, Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung. ZS. f. Phys. **49**, 323, 1928. Die Entwicklungen der zitierten Arbeit sind ohne weiteres auf die Diracsche Wellengleichung anwendbar, sobald der Operator H selbstadjungiert ist.

Raumzeitgebiet anzusehen. Nun sind die Grenzbedingungen für ein Raumzeitgebiet von ganz anderem Charakter, als für ein räumliches Gebiet; sie lassen sich z. B. nicht auf der gesamten Begrenzung angeben. Von einem Eigenwertproblem kann in diesem Falle nicht mehr die Rede sein. Der Unterschied entspricht demjenigen zwischen elliptischen und hyperbolischen Differentialgleichungen.

Wir sehen also, daß die Zeit sowohl in der Relativitätstheorie als auch in der relativistischen Quantentheorie eine Rolle spielt, die von derjenigen der räumlichen Variablen wesentlich verschieden ist.

Wir möchten hier eine kurze Bemerkung über den klassischen Begriff der Eigenzeit einfügen. Klassisch wird die Eigenzeit als Bogenlänge der Weltlinie eines Massenpunktes definiert. In der Quantentheorie hat aber der Begriff der Bahn eines Massenpunktes keinen unmittelbaren Sinn, und eine Definition der Eigenzeit wird dadurch unmöglich*.

3. Wir wenden uns nun der Bewegungsgleichung zu. Wir berechnen nach der Formel (4) den Operator, welcher der Ableitung der Koordinate x_k nach der Zeit, d. h. der Geschwindigkeit $\frac{dx_k}{dt}$ entspricht und erhalten

$$\frac{dx_k}{dt} = c\alpha_k \quad (k = 1, 2, 3). \tag{7}$$

Bekanntlich hat nach der Dirac schen Theorie der Vektor der Stromdichte die Komponenten

$$j_k = ec\bar{\psi}\alpha_k\psi. \tag{8}$$

Diese Formel steht mit der Deutung des Operators $c\alpha_k$ als Repräsentanten der dreidimensionalen (aber nicht vierdimensionalen!) Geschwindigkeit in vollem Einklang. Andererseits ist diese Deutung mit einer wesentlichen Schwierigkeit verbunden. Die Eigenwerte dieses Operators sind $\pm c$. Man gelangt also zu dem paradoxen Schluß, daß die Messung jeder Komponente der Geschwindigkeit eines Elektrons nur die Werte $\pm c$ ergeben kann. Breit** versucht, dies Ergebnis, das er auf einem anderen Wege gewonnen hat***, physikalisch verständlich zu machen; seine Überlegungen scheinen aber dem Verfasser nicht sehr überzeugend.

---

* Die Behauptung von Eddington [The Charge of an Electron, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 358, 1929], in seiner Formel (11) sei die Ableitung nach der Eigenzeit zu nehmen, muß offenbar auf einem Irrtum beruhen.

** G. Breit, An Interpretation of Dirac's theory of the Electron. Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 553, 1928.

*** Breit interpretiert α_4 als $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$, was wohl kaum gerechtfertigt werden kann; vgl. hierzu unsere Formel (16).

4. Wir betrachten jetzt die vierdimensionale Geschwindigkeit, welche klassisch die Komponenten

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \frac{\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \quad v_2 = \frac{\dot{y}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \\ v_3 &= \frac{\dot{z}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \quad v_0 = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

hat. Nach der klassischen relativistischen Mechanik können diese Größen durch die Komponenten des Impulses p_k und des Vierervektorpotentials A_k ausgedrückt werden:

$$v_k = \frac{1}{m}\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) \quad (k = 1, 2, 3), \tag{10}$$

$$v_0 = -\frac{1}{m}\left(p_0 + \frac{e}{c} A_0\right). \tag{11}$$

Es gelten ferner die Bewegungsgleichungen (Ladung $-e$):

$$\left.\begin{aligned} m\frac{dv_1}{dt} &= -\frac{e}{c}(\dot{y}\mathfrak{H}_z - \dot{z}\mathfrak{H}_y) - e\mathfrak{E}_x, \\ m\frac{dv_2}{dt} &= -\frac{e}{c}(\dot{z}\mathfrak{H}_x - \dot{x}\mathfrak{H}_z) - e\mathfrak{E}_y, \\ m\frac{dv_3}{dt} &= -\frac{e}{c}(\dot{x}\mathfrak{H}_y - \dot{y}\mathfrak{H}_x) - e\mathfrak{E}_z, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$mc^2\frac{dv_0}{dt} = -e(\dot{x}\mathfrak{E}_x + \dot{y}\mathfrak{E}_y + \dot{z}\mathfrak{E}_z). \tag{13}$$

Es entsteht nun die Frage, ob wir in der Quantentheorie die rechte Seite von (10) und (11) als den richtigen Operator für die Vierergeschwindigkeit auffassen können, wenn wir dort unter p_k den gewöhnlichen Operator $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k}$ verstehen. Auf diese Frage ist, wie es scheint, eine bejahende Antwort zu geben. Denn erstens haben die Operatoren (10) kontinuierliche Spektra im Intervall von $-\infty$ bis $+\infty$, und die Eigenwerte des Operators für v_0* sind dem absoluten Betrag nach größer als 1**. Dieser Wertbereich fällt mit demjenigen der klassischen Vierergeschwindigkeit völlig zusammen. Zweitens aber ergibt die Bewegungs-

* Siehe unten Formel (16).

** Der Beweis ist im Anhang gegeben.

gleichung (4), wenn man dort für F der Reihe nach $P_1 = mv_1$, $P_2 = mv_2$, $P_3 = mv_3$ setzt und die Feldgrößen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= -\frac{1}{c}\frac{\partial A_1}{\partial t} + \frac{\partial A_0}{\partial x_1} \text{ usw.,} \\ \mathfrak{H}_x &= \frac{\partial A_3}{\partial y} - \frac{\partial A_2}{\partial z} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

einführt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= -e(\alpha_2\mathfrak{H}_z - \alpha_3\mathfrak{H}_y) - e\mathfrak{E}_x, \\ \frac{dP_2}{dt} &= -e(\alpha_3\mathfrak{H}_x - \alpha_1\mathfrak{H}_z) - e\mathfrak{E}_y, \\ \frac{dP_3}{dt} &= -e(\alpha_1\mathfrak{H}_y - \alpha_2\mathfrak{H}_x) - e\mathfrak{E}_z. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Den Operator für die Zeitkomponente der Vierergeschwindigkeit erhalten wir, indem wir in (11) P_0 mit Hilfe der Wellengleichung eliminieren. Wir erhalten

$$\text{Operator } v_0 = G = \alpha_4 + \frac{1}{mc}(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3). \tag{16}$$

Das Einsetzen von (16) in (4) ergibt nach einer kurzen Rechnung

$$mc^2\frac{dG}{dt} = -ec(\alpha_1\mathfrak{E}_x + \alpha_2\mathfrak{E}_y + \alpha_3\mathfrak{E}_z). \tag{17}$$

Die quantenmechanischen Formeln (15) und (17) bilden ein vollständiges Analogon zu den klassischen Formeln (12) und (13). Die einen gehen in die anderen über, wenn man $P_k = mv_k$, $c\alpha_k = \dot{x}_k$, $G = v_0$ setzt.

Die bisher gewonnenen Resultate scheinen endgültig zu bestätigen, daß sowohl für die dreidimensionale als auch für die vierdimensionale Geschwindigkeit die richtigen quantenmechanischen Operatoren gefunden sind.

5. Bisher haben wir stillschweigend angenommen, daß die Operatoren (7) einerseits und (10) und (11) andererseits drei- bzw. vierdimensionalen Darstellungen ein und derselben physikalischen Größe, nämlich der „Geschwindigkeit des Elektrons" schlechthin, entsprechen. Nun zeigt es sich aber, daß diese Annahme keineswegs zutrifft, und daß es sich hier um verschiedene physikalische Größen handelt.

Nach der klassischen Mechanik läßt sich die dreidimensionale Geschwindigkeit durch die vierdimensionale ausdrücken und umgekehrt. Speziell gilt die Relation

$$1 - \frac{1}{c^2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{v_0^2}. \tag{18}$$

Andererseits gelten für die Zuordnung von Operatoren zu physikalischen Größen folgende Regeln:

a) Dem Quadrat einer Größe entspricht der zweimal angewandte Operator für diese Größe.

b) Dem reziproken Wert einer Größe entspricht der inverse Operator.

c) Falls die Operatoren zweier Größen vertauschbar sind, entspricht der Summe der Größen die Summe ihrer Operatoren.

Nun haben wir uns überzeugt, daß der Größe v_0 der Operator G entspricht. Folglich entspricht nach den Regeln a) und b) der rechten Seite von (18) der Operator G^{-2}

$$\frac{1}{v_0^2} \longrightarrow G^{-2}. \tag{19}$$

Nehmen wir an, daß den Größen $\dot{x}_k$ die Operatoren $c\alpha_k$ ($k = 1, 2, 3$) entsprechen, so sind ihre Quadrate sämtlich gleich c^2 und offenbar vertauschbar. Nach unseren Rechenregeln würde dann folgen, daß der linken Seite von (18) der Operator -2 (Multiplikation mit -2) entspricht:

$$1 - \frac{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}{c^2} \longrightarrow -2, \tag{20}$$

was offenbar absurd ist und der Beziehung (18) widerspricht.

Wir haben somit bewiesen, daß die Operatoren $c\alpha_k$ und v_k verschiedenen Begriffen entsprechen. Welche Begriffe könnten das wohl sein? Über den physikalischen Sinn des Operators v_k ist wohl kaum ein Zweifel möglich: die zugehörige physikalische Größe ist die mechanische Vierergeschwindigkeit des Elektrons als „Punktladung", die wir im folgenden als korpuskulare Geschwindigkeit bezeichnen wollen. Was die Operatoren $c\alpha_k$ betrifft, so müssen sie einem solchen Größentripel zugeordnet werden, für den es keinen Sinn hat, die Quadratsumme der Komponenten zu nehmen. Einen solchen Größentripel bilden nun die zueinander senkrechten Geschwindigkeitskomponenten einer Welle, die sich nach allen Richtungen mit der Lichtgeschwindigkeit c ausbreitet. Wegen der engen Beziehung der Operatoren $c\alpha_k$ zur gewöhnlichen Geschwindigkeit des Elektrons (z. B. Auftreten in den Bewegungsgleichungen) kann das nur die dem Elektron zugehörige de Broglie'sche Welle sein, die sich bekanntlich nach den relativistischen Gleichungen von Dirac mit der Geschwindigkeit c und nicht mit einer Überlichtgeschwindigkeit $\frac{c^2}{v}$ fortpflanzt.

Wir sind also zu dem Schluß gelangt, daß in der Verschiedenheit der Operatoren für die Geschwindigkeit eines Elektrons sich die doppelte Natur des Elektrons als Korpuskel und als Welle offenbart.

6. Nach dem Gesagten sollte man erwarten, daß auch für die gewöhnliche mechanische dreidimensionale (korpuskulare) Geschwindigkeit ein Operator gefunden werden kann. Dieser Operator muß — nach der klassischen Analogie — ein kontinuierliches Spektrum im Intervall von $-c$ bis $+c$ haben und, falls die Quadrate seiner Komponenten vertauschbar sind, der Gleichung (18) genügen.

Wir wollen nun zeigen, daß im elektrostatischen Falle (Abwesenheit eines Magnetfeldes) ein Operator mit diesen Eigenschaften leicht anzugeben ist.

In der klassischen Mechanik läßt sich die dreidimensionale Geschwindigkeit $\dot{x}_k$ durch die vierdimensionale v_k wie folgt ausdrücken:

$$\dot{x}_k = \frac{v_k}{v_0} \quad (k = 1, 2, 3). \tag{21}$$

Im elektrostatischen Falle sind die Operatoren v_k und v_0 vertauschbar, und wir können die Relation (21) ohne weiteres in die Quantentheorie übernehmen. Bezeichnen wir den Operator für $\dot{x}_k$ mit V_k, so bekommen wir

$$V_k = \frac{1}{m} p_k G^{-1}. \tag{22}$$

Um die Eigenwerte des Operators V_k zu erhalten, schreiben wir die Gleichung für seine Eigenfunktionen:

$$\frac{1}{m} p_k G^{-1} f = \lambda f. \tag{23}$$

Aus (23) folgt

$$\frac{1}{m} p_k f = \lambda G f,$$

und nach einer wiederholten Anwendung des Operators G

$$c^2 p_k^2 f = \lambda^2 (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + m^2 c^2) f.$$

Für $k = 1$ lautet diese Gleichung, ausführlicher geschrieben:

$$\left(1 - \frac{c^2}{\lambda^2}\right) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - \frac{4\pi^2 m^2 c^2}{h^2} f = 0. \tag{24}$$

Diese Differentialgleichung hat eine im ganzen Raume endliche und stetige Lösung dann und nur dann, wenn der Koeffizient von $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ negativ ist. Daraus folgt

$$-c < \lambda < c, \tag{25}$$

d. h. die Eigenwerte des Operators V_k bilden ein kontinuierliches Spektrum im Intervall $-c$, $+c$.

Man überzeugt sich ferner ohne Mühe, daß die Operatoren V_1, V_2, V_3 die Relation

$$G^2 \left\{1 - \frac{1}{c^2}(V_1^2 + V_2^2 + V_3^2)\right\} = 1 \tag{26}$$

erfüllen, die der klassischen Gleichung (18) entspricht.

Wir sehen also, daß im elektrostatischen Falle die Operatoren V_k die gewünschten Eigenschaften haben und als Repräsentanten der dreidimensionalen korpuskularen Geschwindigkeit des Elektrons betrachtet werden können. Im allgemeinen Falle ist das Übersetzen der Formel (21) in die Sprache der Quantentheorie nicht ganz eindeutig, aber vielleicht auch nicht nötig, denn die Operatoren V_k finden in der Quantentheorie keine unmittelbare Verwendung; unser Zweck war, nur zu zeigen, daß auch bei dreidimensionaler Betrachtung die korpuskulare und die Wellengeschwindigkeit des Elektrons verschiedene quantenmechanische Operatoren haben.

7. Zwischen den beiden Operatoren $c\alpha_k$ und V_k existiert aber auch eine Analogie, die wir jetzt verfolgen wollen.

Die wichtigste Analogie besteht im Verhalten der beiden Operatoren zum Korrespondenzprinzip. Nehmen wir an, daß der Energieoperator H die Zeit nicht enthält und bilden wir ein vollständiges System von Lösungen

$$\psi_k(x, y, z, t;\ E_n) \quad (k = 1, 2, 3, 4)$$

der Diracschen Gleichungen (2), die dann zugleich Eigenfunktionen des Energieoperators sind. Wenn wir nun mit Hilfe dieser Funktionen die Matrix für einen Operator, z. B. für die Koordinate x, konstruieren:

$$x_{m\,n} = \sum_{k=1}^{4} \int \overline{\psi}_k(E_m)\, x\, \psi_k(E_n)\, dx\, dy\, dz, \tag{27}$$

so muß, dem Korrespondenzprinzip zufolge, nach einem gewissen Grenzübergang das Matrixelement $x_{m\,n}$ in das entsprechende Glied der klassischen Fourierentwicklung der Koordinate x nach der Zeit übergehen. Der Grenzübergang besteht in folgendem: die beiden Quantenzahlen* m

* Der Einfachheit wegen ist hier angenommen, daß die Energie nur von einer Quantenzahl abhängt.

und n müssen unbegrenzt wachsen, und die Plancksche Konstante h gegen Null stehen, und zwar so, daß die Differenz

$$n - m = s$$

und die Größe

$$nh = J$$

endlich bleiben*.

Aus der Gleichung (6) folgt nun

$$\frac{dx_{mn}}{dt} = \sum_{k,l=1}^{4} c \int \bar{\psi}_k (E_m)(\alpha_1)_{kl} \psi_l (E_n)\, dx\, dy\, dz. \tag{28}$$

Wenn wir hier denselben Grenzübergang vollziehen, so muß das Matrixelement des Operators $c\alpha_1$ in der Grenze mit der Ableitung des entsprechenden Gliedes der Fourierentwicklung der Koordinate x, d. h. mit dem Gliede der Entwicklung der klassischen Geschwindigkeit zusammenfallen.

Wir wollen nun zeigen, daß das Matrixelement des Operators V_1 demselben Grenzwert zustrebt. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Differenz

$$B_k = V_k - c\alpha_k \tag{29}$$

Wir haben

$$B_k = \frac{1}{m} G^{-1} (p_k - mc\, G\alpha_k) = \frac{1}{2mc} G^{-1} (\alpha_k H - H\alpha_k)$$

oder

$$B_k = \frac{ih}{4\pi mc} G^{-1} \dot{\alpha}_k, \tag{30}$$

wo

$$\dot{\alpha}_k = \frac{2\pi i}{h} (H\alpha_k - \alpha_k H) \tag{31}$$

gesetzt ist. Die Matrixelemente des Operators $\dot{\alpha}_k$ sind Ableitungen derjenigen von α_k und bleiben beim Grenzübergang endlich. Da der Operator G^{-1} gleichmäßig (für alle h) beschränkt ist, so bleiben auch die Matrixelemente des Operators $G^{-1}\dot{\alpha}_k$ endlich. Die Matrixelemente von B_k enthalten aber die gegen Null strebende Größe h als Faktor und streben daher selbst gegen Null.

Wir haben somit bewiesen, daß die Matrixelemente von V_k in der Grenze mit denjenigen von $c\alpha_k$ zusammenfallen; daraus folgt, daß der Operator V_k ebenfalls dem Korrespondenzprinzip genügt.

---

* Vgl. hierzu Carl Eckart, Die korrespondenzmäßige Beziehung zwischen den Matrizen und den Fourierkoeffizienten des Wasserstoffproblems. ZS. f. Phys. 48, 295, 1928.

Eine weitere Analogie zwischen $c\alpha_k$ und V_k besteht darin, daß die Vierergeschwindigkeit v_k durch diese Operatoren in genau gleicher Weise ausgedrückt wird. Wir haben nämlich einerseits

$$v_k = \tfrac{1}{2}(G V_k + V_k G) \tag{32}$$

und andererseits

$$v_k = \frac{c}{2}(G\alpha_k + \alpha_k G). \tag{33}$$

Ferner gilt die Beziehung

$$V_k^2 = \frac{c}{2}(V_k\alpha_k + \alpha_k V_k), \tag{34}$$

so daß der zweimal genommene Operator V_k gleich dem „symmetrisierten" Produkt der Operatoren V_k und $c\alpha_k$ ist.

8. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können wie folgt zusammengefaßt werden:

Einer und derselben klassischen mechanischen Größe — der Geschwindigkeit des Elektrons — korrespondieren in der Diracschen Theorie zwei verschiedene quantenmechanische Größen, die man als korpuskulare und als Wellengeschwindigkeit des Elektrons bezeichnen kann. Die Operatoren für die dreidimensionalen Komponenten der Wellengeschwindigkeit sind $c\alpha_k$ ($k = 1, 2, 3$), wo α_k die Diracschen vierreihigen Matrizen sind. Sie haben das Punktspektrum $\pm c$. Die korpuskulare Geschwindigkeit läßt sich am besten durch ihre vierdimensionalen Komponenten beschreiben. Die Operatoren für diese Komponenten sind mit den Operatoren für die Impulskomponenten durch dieselben Gleichungen verknüpft, wie die entsprechenden Größen in der klassischen Theorie. Diese Operatoren haben kontinuierliche Spektra, die mit dem Wertbereich der Komponenten der klassischen vierdimensionalen Geschwindigkeit zusammenfallen. Im elektrostatischen Falle läßt sich die korpuskulare Geschwindigkeit auch in dreidimensionaler Weise beschreiben; die Operatoren für die dreidimensionalen Komponenten haben kontinuierliche Spektra von $-c$ bis $+c$ und genügen, ebenso wie diejenigen für die Wellengeschwindigkeit, dem Korrespondenzprinzip. In den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen für das Elektron tritt die korpuskulare Geschwindigkeit im Ausdruck für die Beschleunigung auf und hat somit eine mechanische Bedeutung; die Komponenten der Wellengeschwindigkeit dagegen treten als Faktoren bei den elektromagnetischen Feldgrößen auf und dienen somit zur Beschreibung der Einwirkung des elektromagnetischen Feldes auf das Elektron.

Anhang.

Das Eigenwertspektrum der Vierergeschwindigkeit.

1. Wir betrachten zunächst eine der räumlichen Komponenten der Vierergeschwindigkeit, z. B. v_1. Die Differentialgleichung für die Eigenfunktion des zugehörigen Operators ist

$$\frac{1}{m}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x}+\frac{e}{c}A_x\cdot\psi\right)=\lambda\psi. \tag{1a}$$

Wir können nun bekanntlich durch Addition eines Gradienten das Vektorpotential so normieren, daß gerade seine x-Komponente verschwindet. Dann geht (1a) in eine Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten über, die alle reellen Werte λ zum Spektrum hat. Damit ist bewiesen, daß die Operatoren für die drei räumlichen Komponenten der Vierergeschwindigkeit kontinuierliche Spektra von $-\infty$ bis $+\infty$ haben, was wir auch zeigen wollten.

2. Wir betrachten jetzt die zeitliche Komponente v_0 der Vierergeschwindigkeit, und zwar zunächst für den Fall, wo kein Magnetfeld vorhanden ist, so daß man annehmen kann, daß die räumlichen Komponenten des Vierervektorpotentials verschwinden. Der zugehörige Operator ist

$$G=\alpha_4+\frac{1}{mc}(\alpha_1 p_1+\alpha_2 p_2+\alpha_3 p_3). \tag{2a}$$

Die Gleichung für seine Eigenfunktionen lautet

$$G\psi=\lambda\psi. \tag{3a}$$

Die Eigenfunktionen genügen aber auch der Differentialgleichung

$$G^2\psi=\lambda^2\psi, \tag{4a}$$

die sich in der Form

$$\psi-\frac{1}{k^2}\Delta\psi=\lambda^2\psi \tag{5a}$$

schreiben läßt, wo Δ den gewöhnlichen Laplaceschen Operator bezeichnet und zur Abkürzung

$$k=\frac{2\pi mc}{h} \tag{6a}$$

gesetzt ist. Die Gleichung (5a) hat bekanntlich nur für $\lambda^2\geqq 1$ eine überall endliche und stetige Lösung. Daraus folgt, daß im elektrostatischen Falle der Operator für die zeitliche Komponente der Vierergeschwindigkeit ein kontinuierliches Spektrum hat, wobei die Eigenwerte dem Betrage nach größer oder gleich 1 sind.

Zugleich folgt daraus, daß die inversen Operatoren G^{-1} und G^{-2} beschränkt sind.

Es sei hier bemerkt, daß diese inversen Operatoren (eigentliche) Kerne haben, die leicht anzugeben sind.

Den Kern für G^{-2} liefert die Auflösungsformel der Gleichung

$$F - \frac{1}{k^2} \Delta F = f, \tag{7a}$$

nämlich

$$F(xyz) = \frac{k^2}{4\pi} \int \frac{e^{-kr}}{r} f(\xi\eta\zeta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta, \tag{8a}$$

wo

$$r = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$$

gesetzt ist. G^{-2} hat also den Kern

$$K(xyz, \xi\eta\zeta) = \frac{k^2}{4\pi} \frac{e^{-kr}}{r} \tag{9a}$$

und G^{-1} den Kern

$$\frac{k^2}{4\pi} G \frac{e^{-kr}}{r}, \tag{10a}$$

wo die Differentiationen in G nach den Variablen x, y, z zu nehmen sind.

3. Wir wollen nun das Spektrum des Operators G für den Fall eines konstanten, der z-Achse parallelen Magnetfeldes untersuchen. Das Vektorpotential ist in diesem Falle

$$A_x = -\tfrac{1}{2} Hy, \quad A_y = \tfrac{1}{2} Hx; \quad A_z = 0. \tag{11a}$$

Der Operator G ist von der Form

$$G = \alpha_4 + \frac{1}{mc}\left[\alpha_1\left(p_x - \frac{e}{2c} Hy\right) + \alpha_2\left(p_y + \frac{e}{2c} Hx\right) + \alpha_3 p_z\right]. \tag{12a}$$

Wir müssen jetzt die Matrizen α_1, α_2, α_3, α_4 auf eine bestimmte Art wählen. Wir setzen, von dem Diracschen Ansatz etwas abweichend,

$$\alpha_1 = \sigma_1, \quad \alpha_2 = \varrho_3\sigma_2, \quad \alpha_3 = \sigma_3, \quad \alpha_4 = \varrho_2\sigma_2, \tag{13a}$$

wo ϱ_k und σ_k die Diracschen Matrizen sind*.

---

* Diese Wahl empfiehlt sich durch die besonders einfachen und übersichtlichen Transformationseigenschaften der zugehörigen ψ-Funktionen. Bei einer beliebigen Lorentztransformation transformieren sich die Funktionen ψ_k nach den Formeln

$$\psi_1' = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2, \qquad \psi_3' = \bar{\alpha}\psi_3 + \bar{\beta}\psi_4,$$
$$\psi_2' = \gamma\psi_1 + \delta\psi_2, \qquad \psi_4' = \bar{\gamma}\psi_3 + \bar{\delta}\psi_4,$$

wo α, β, γ, δ komplexe Parameter sind, die der Bedingung

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1$$

genügen. Im Spezialfall einer Rotation des räumlichen Koordinatensystems sind das die gewöhnlichen Parameter von Cayley-Klein.

Wir bemerken, daß der Operator

$$L = \varrho_1 \sigma_1 - \frac{p_z}{mc} \varrho_3 \tag{14a}$$

mit G vertauschbar ist. Die Eigenfunktionen von G, die der Gleichung

$$G\psi = \lambda \psi \tag{15a}$$

genügen, können also der weiteren Bedingung

$$L\psi \equiv \left(\varrho_1 \sigma_1 - \frac{p_z}{mc} \varrho_3\right) \psi = l \psi \tag{16a}$$

unterworfen werden. Wenn wir den Operator L noch einmal anwenden, finden wir

$$L^2 \psi = \left(1 + \frac{p_z^2}{m^2 c^2}\right) \psi = l^2 \psi. \tag{17a}$$

Wenn wir unter p_z den Eigenwert des Operators $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ verstehen, so folgt aus (17a) die Beziehung

$$l^2 = 1 + \frac{p_z^2}{m^2 c^2}. \tag{18a}$$

Der in G vorkommende Ausdruck $\alpha_4 + \frac{p_z}{mc} \alpha_3$ läßt sich in der Form

$$\alpha_4 + \frac{p_z}{mc} \alpha_3 = \varrho_3 \sigma_3 + \frac{p_z}{mc} \sigma_3 = - \varrho_3 \sigma_3 L \tag{19a}$$

schreiben. Setzen wir diesen Ausdruck in G ein und berücksichtigen wir (16a), so bekommen wir aus (15a) die Gleichung

$$\left[-l \varrho_3 \sigma_3 + \frac{1}{mc} (\sigma_1 P_x + \varrho_3 \sigma_2 P_y)\right] \psi = \lambda \psi, \tag{20a}$$

wo zur Abkürzung

$$P_x = p_x - \frac{e}{2c} H.y, \qquad P_y = p_y + \frac{e}{2c} H.x \tag{21a}$$

gesetzt ist. Die ersten zwei Gleichungen des Gleichungssystems (20a) enthalten nur die Funktionen ψ_1 und ψ_2 und lauten:

$$\left.\begin{aligned} -l \psi_1 + \frac{1}{mc} (P_x - i P_y) \psi_2 &= \lambda \psi_1, \\ l \psi_2 + \frac{1}{mc} (P_x + i P_y) \psi_1 &= \lambda \psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

Eliminieren wir aus diesen Gleichungen die Funktion ψ_1, so finden wir für ψ_2 die Differentialgleichung

$$\frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2) \psi_2 = E \psi_2, \tag{23a}$$

wo zur Abkürzung

$$E = \frac{mc^2}{2}(\lambda^2 - l^2) + \frac{eh}{4\pi mc} H \tag{24a}$$

gesetzt ist. (23a) ist aber die gewöhnliche Schrödingersche Gleichung für ein konstantes Magnetfeld; ihre Eigenwerte sind bekannt, nämlich

$$E_n = (2n + 1)h\nu, \quad \nu = \left|\frac{eH}{2mc}\right|, \tag{25a}$$

wo n eine nicht negative ganze Zahl ist. Aus (25a), (24a) und (18a) finden wir als endgültigen Ausdruck für die Eigenwerte von G^2

$$\lambda^2 = 1 + \frac{p_z^2}{m^2c^2} + \frac{4nh\nu}{mc^2} \quad (n = 0, 1, 2\ldots). \tag{26a}$$

Da die letzten zwei Summanden in λ^2 positiv oder Null sind und p_z alle reellen Werte annehmen kann, so ist damit bewiesen, daß die Eigenwerte des Operators G ein kontinuierliches Spektrum bilden und dem Betrage nach größer oder gleich 1 sind.

Im allgemeinen Fall* läßt es sich leicht zeigen, daß die Eigenwerte des Operators G dem absoluten Betrag nach größer oder gleich 1 sind. Bezeichnen wir nämlich mit P den selbstadjungierten Operator

$$P = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3, \tag{27a}$$

mit reellen Eigenwerten p, so läßt sich der Operator G^2 in der Form

$$G^2 = 1 + \frac{1}{m^2c^2} P^2 \tag{28a}$$

schreiben. Seine Eigenwerte sind gleich

$$\lambda^2 = 1 + \frac{p^2}{m^2c^2} \geqslant 1, \tag{29a}$$

w. z. b. w.

Vermutlich haben die Operatoren G und P auch im allgemeinen Fall kontinuierliche Spektra; der Beweis dieser Tatsache dürfte aber ziemlich kompliziert sein.

---

* Dieser Absatz ist bei der Korrektur zugefügt.

Bemerkung über quantenmechanische Geschwindigkeit.

Von **D. Iwanenko** in Leningrad.

(Eingegangen am 30. März 1929.)

Es wird ein Kommentar zur vorstehenden Arbeit von Fock* gegeben.

Wir glauben jetzt annehmen zu dürfen, daß die Matrixkoeffizienten der Diracschen Gleichung

$$\sum_{1}^{5} \gamma_i p_i \psi = 0 \tag{1}$$

etwas mehr als bloß technische Hilfsmittel zur knappen Darstellung des Systems der vier Gleichungen bedeuten. In der zitierten Arbeit hat nämlich Fock bewiesen, daß die $\gamma_{1,2,3}$ als der klassischen dreidimensionalen Geschwindigkeit entsprechende quantenmechanische Operatoren aufzufassen sind. Dabei erwies sich, daß die Eigenwerte der Quantengeschwindigkeit nur zwei Niveaus $\pm c$ ergeben, was offensichtlich einer elektrodynamischen Natur des Operators zuzuschreiben war. Neben diesen existierte aber noch ein anderes Analogon der Geschwindigkeit, mehr mechanischen Charakters, mit kontinuierlichem Eigenwertspektrum von $-c$ bis $+c$.

Es entsteht die Frage: es sei eine klassische, die Geschwindigkeiten enthaltende Formel gegeben; welche Operatoren sind zum Übergang zu Quanten zu gebrauchen? Die Antwort ist schon in der erwähnten Vermutung über die elektrodynamische Natur des Operators enthalten und lautet: an Stelle jeder Stromgeschwindigkeit (als Geschwindigkeit der Elektrizität, und nicht eines Massenteilchens gedacht) ist die Quantengröße γ_i zu setzen. Wie einfach und einleuchtend das Prinzip solcher Rezeptur auch scheinen mag, wurde es doch bisher zur Erhaltung der quantentheoretischen Beziehungen nicht benutzt. Die Ursache dafür war offenbar die übliche Vorstellung über γ_i als gewöhnliches technisches „Zeichen". Im folgenden wollen wir bemerken, daß die hier (freilich nicht in ganz strenger Weise) vorgeschlagene Deutung der γ_i gestattet, verschiedene Relationen ganz von selbst zu bekommen.

Breit hat schon auf den Umstand hingewiesen, daß dem korpuskularen Strom ein quantentheoretischer unmittelbar gegenübersteht:

$$j_i = \varrho V_i \cong \bar{\psi} \gamma_i \psi. \tag{2}$$

---

* V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

Aus denselben Gründen können wir den Tensor T_{ik} folgendermaßen umschreiben:

$$T_{ik} = \varrho V_i V_k \simeq \tfrac{1}{2}\{\bar{\psi}\gamma_i p_k \psi + \psi p_k \gamma_i \bar{\psi}\}, \tag{3}$$

wenn wir dabei noch die übliche Symmetrisierung anwenden*. Wenn wir die vier Glieder der Diracschen Gleichung, nach Eddingtons Vorschlag**, als $T\psi$ ansehen wollen, so scheint auch hier die Symmetrisierung geboten***. Ferner hat Fock**** gezeigt, daß der Ausdruck für die Lorentzsche Kraft auch an Stelle der V_i die Matrizen γ_i fordert.

Wir übersetzen noch die klassische Formel für die Wechselwirkungsenergie:

$$\frac{e^2}{r} V_i' V_i'' \simeq \frac{e^2}{r} \gamma_i' \gamma_i'' \tag{4}\dagger$$

(wo die Striche das erste und das zweite Teilchen bedeuten). Bei entsprechender Normierung und mit Hinzufügung des vierten skalaren Gliedes e^2/r enthält (4) die Summierung über alle vier Komponenten und stellt die volle Kopplungsenergie dar. Da die klassische Formel nur angenähert gilt, können wir (4) nicht als streng betrachten. Interessant ist noch der Fernwirkungscharakter des Ausdruckes. Nach dem Gesagten scheint es nicht notwendig zu sein, diesen Term der Gaunt-Eddingtonschen Gleichung†† für zwei Elektronen als Identitätsglied zu deuten, auch dessen Gebrauch für das System Proton–Elektron steht nichts im Wege (obgleich hier kaum von der Identität gesprochen werden darf).

Wenn wir uns auf die Betrachtung einer Welt nur aus zwei elektrischen Teilchen beschränken (die Beschränkung auf ein Elektron scheint wegen des Auftretens des e^2 unmöglich), so sind alle Potentiale φ_i der Ladung e proportional. Anstatt den Operator

$$p_i = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} + e\varphi_i$$

---

* H. Tetrode, ZS. f. Phys. **50**, 336, 1928.

** A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 358, 1929.

*** Anm. bei der Korrektur. Inzwischen haben V. Fock und Verfasser eine Deutung der Diracschen Gleichung als einer Invariante der Lineargeometrie vorgeschlagen. — E. Wigner, ZS. f. Phys. **53**, 592, 1929, symmetrisiert auch die Gleichung, jedoch aus anderen Gründen. In einer sehr interessanten Arbeit findet J. A. Gaunt, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 513, 1929, denselben Ausdruck für das Potential wie der Verfasser (5,2).

**** V. Fock, l. c.

† D. Iwanenko, C. R. **188**, 616, 1929.

†† A. S. Eddington, l. c.

zu gebrauchen, fordern wir, daß die Kopplung durch die Glieder φ_i denselben Wert der Wechselwirkungsenergie wie (4) ergebe. Das heißt, wir müssen setzen:

$$e\gamma_i\varphi_i \simeq \frac{e^2}{r}\gamma_i\gamma_i', \tag{5,1}$$

$$\varphi_i = \frac{e\gamma_i'}{r}, \tag{5,2}$$

womit wir den Operator des Potentials erhalten haben. Das konnten wir unmittelbar aus der Formel

$$A_i = \int \frac{\varrho v_i}{r}\, d\tau \simeq \int \frac{\bar{\psi}\gamma_i\psi}{r}\, d\tau$$

erschließen, weil diese letztere ja als mathematischer Erwartungswert für die Größe γ_i/r gedeutet werden darf. Mit dieser Brücke zwischen γ_i und den Potentialen scheint nun die Beschränkung auf die Eigenwerte $\pm c$ verständlicher*.

Wir möchten noch erwähnen, daß den Koeffizienten der Diracschen Gleichung eine geometrische Bedeutung beigelegt werden kann, und es ist wohl nicht ohne Interesse, in denselben Größen auch einen elektrodynamischen Sinn zu erblicken. Die kürzlich benutzte lineare geometrische Fundamentalform enthält dabei eine, wenn auch entfernte Ähnlichkeit mit der Weylschen Linearform. Es scheint auch der Weg zur Konstruktion der Feldoperatoren offenzustehen.

Nachtrag bei der Korrektur. Der angenäherte Wert des Quantenpotentials $\frac{\gamma_\mu}{r}$ muß dem Einsteinschen Potential $\Lambda^a_{\mu a}$ entsprechen. $\Lambda^a_{\mu a}$ ist aus der Riccischen $\gamma_i k_i$ konstruiert (siehe V. Fock und D. Iwanenko, l. c.), die den Projektionen des Vektors der geodätischen Krümmung auf die Kongruenzen gleich ist. Im dreidimensionalen euklidischen Raume ist dieser Vektor einfach der ersten Krümmung $\frac{W}{R}$ äquivalent. Diesen Wert kann man in gewisser Analogie zum Betrag des φ_μ stellen. Etwas unnatürlich erscheint der Zusammenhang der Beschleunigung (Krümmung) mit dem Potential (diese Bemerkung hat Herr V. Fock geäußert), anders aber sollte die Einsteinsche Hamiltonfunktion quadratisch in Feldstärken sein. Natürlich soll dem Potential eine Konstante der Dimension der

* Vgl. jedoch V. Fock, l. c., wo die Geschwindigkeit $\pm c$ als Phasenwellengeschwindigkeit gedeutet ist.

elektrischen Ladung beigefügt sein. Es sei erwähnt, daß die Einsteinschen unendlich kleinen Größen $\varepsilon_1\,\varepsilon_2$ und $\sigma = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$ als aus der Weltkonstanten kontruiert angesehen werden können. Im Wesen haben wir nur deren zwei: $\frac{2\pi e^2}{hc}$ und $\frac{2\pi x m^2}{hc}$ oder ihre Kombination. Im Vakuum sind diese Größen gleich Null.

Das Glied $\frac{2\mathfrak{H}^{x\mu a}}{\sigma}$ kann somit als Strom interpretiert werden mit dem den e proportionalen σ. Eine solche Einführung der Konstante h als Quantelung der Geometrie zu deuten, scheint allzu naiv; die Lücke zwischen Quanten und Gravitation kann vermutlich nur die strenge Operatorengeometrie ausfüllen.

Herrn H. Mandel will ich herzlich danken für die Möglichkeit, die Korrektur der neuen Arbeit Einsteins durchlesen zu können.

Leningrad, März 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Nickel*. Von G. J. Sizoo.

S. 455, Fig. 7, lies { ○ Dehnung 13 % ; ● Dehnung 4 % } statt { ○ Dehnung 4 % ; ● Dehnung 10 % }

Die Ordinaten der Figur geben die Werte der Magnetisierung J, während in den Tabellen die Werte der Remanenz in Induktions-(B)-einheiten ausgedrückt sind.

* ZS. f. Phys. **53**, 449, 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen. Von H. F. Hertlein*.

Durch ein Versehen ist Fig. 5 auf S. 345 in verkehrter Lage eingefügt worden. Die Figur ist in der Ebene der Zeichnung um 180° zu drehen.

* ZS. f. Phys. **54**, 341, 1929.

Welche Umstände bedingen die Verfestigung bei der bildsamen Verformung von festen isotropen Körpern?

Von **Heinrich Hencky** in Delft.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1929.)

Die materiellen Punkte des elastisch bildsamen Körpers denken wir uns gleichzeitig an zwei einander durchdringenden Gerüsten befestigt, von denen das eine einen großen Schub- und Kompressionsmodul hat, aber auch an die Plastizitätsgrenze gebundene Spannungszustände aufweist, während das andere bei sehr kleinem Schubelastizitätsmodul und verschwindendem Kompressionsmodul ideal elastisch bleibt. An dem Beispiel des einachsigen Spannungszustandes wird gezeigt, wie sich das Spannungsdehnungsdiagramm für unser Modell gestaltet und wie man im elastisch-plastischen Fall zwischen einer rein elastischen, einer latent elastischen und einer verlorenen Energie unterscheiden muß.

Einleitung. Die Untersuchungen der Festigkeitslaboratorien lassen vermuten, daß die sogenannte Verfestigung bei der bildsamen Verformung der festen Körper mit dem kristallinen Aufbau der quasi-isotropen Stoffe zusammenhängt. Jedenfalls ist sie eine experimentelle Tatsache, so daß es voraussichtlich nützlich ist, den Spannungszustand des verfestigten Materials einmal unter der Annahme vollkommener Isotropie zu untersuchen, ohne daß man sich durch den Umstand stören läßt, daß es ideal isotrope Körper gar nicht gibt.

1. Das Elastizitätsgesetz bei ideal elastischen Körpern*. Bevor wir in der Lage sind, über Abweichungen vom ideal elastischen Verhalten sprechen zu können, müssen wir das Elastizitätsgesetz für endliche Verformungen aufstellen. Der Glaube, daß es auf endliche Verformungen ja nicht ankomme, weil die plastische Deformation bereits bei sehr kleinen Verschiebungen einsetze, ist zwar teilweise berechtigt, aber im Interesse einer einwandfreien Begründung unseres Ansatzes müssen wir mit endlichen Verschiebungen rechnen.

Es sind zwei Forderungen, die wir an unseren ideal elastischen Stoff stellen. Wir verlangen erstens, daß die von außen aufgewendete Arbeit vollständig in elastische Energie umgewandelt wird, und nach Wegnahme der Last wieder ohne Verlust zurückgegeben wird.

Diese erste Forderung wird durch das Bestehen eines elastischen Potentials erfüllt, sie würde aber noch unendlich viele Elastizitätsgesetze ermöglichen. Darum verlangen wir noch zweitens eine solche Form des Elastizitätsgesetzes, daß beim Aufbringen einer neuen Last auf einen

* Vgl. ZS. f. techn. Phys. **9**, 215—220 und 457, 1928.

schon belasteten Körper ein Erschließen der alten Last aus den Formänderungen, die beim Aufbringen der Zusatzbelastung eintreten, unmöglich sein soll.

Diese zweite Forderung ist aber nur erfüllbar, wenn die Volumenausdehnung konstant bleibt und sie läßt sich überdies nur auf eine einzige bestimmte Weise befriedigen.

Diese Einzigartigkeit unseres Elastizitätgesetzes gibt erst unserem ideal elastischen Stoff den Rang eines mathematischen Ideals, welches ebenso wie das des starren Körpers auf eine Bestätigung durch die Erfahrung nicht angewiesen ist. Die Zweckmäßigkeit derartiger mathematischer Ideale in praktischer Hinsicht ist natürlich ganz von der Erfahrung abhängig. Im Elastizitätsgesetz wird eine eindeutige Beziehung zwischen einem Spannungstensor und den Eigenwerten einer affinen Transformationsmatrix festgelegt. Die in der elementaren Elastizitätstheorie zur Definition der Dehnung gebrauchten Größen sind nun aber keine zum Anfangs- und Endzustand symmetrischen Affininvarianten und daher für unsere Zwecke ungeeignet. Wir führen deshalb als Maß der elastischen Verformung den

$$\ln\left\{\frac{\text{Endlänge einer Strecke}}{\text{Anfangslänge}}\right\}$$

ein, der für sehr kleine Deformationen in das gewöhnliche Maß der Dehnung übergeht. Vorläufig beschränken wir uns auf Zustände, bei denen die Deformationshauptachsen nicht drehen. Unser festes Koordinatensystem ist auf den Anfangszustand bezogen. Das Volumenelement hat

im Zustand I die Abmessungen . . . . dx_1, dx_2, dx_3,
„ „ II „ „ . . . . $\overline{dx_1}$, $\overline{dx_2}$, $\overline{dx_3}$,
„ „ III „ „ . . . . $\overline{\overline{dx_1}}$, $\overline{\overline{dx_2}}$, $\overline{\overline{dx_3}}$.

Wir führen die Verschiebungen u_i ($i = 1, 2, 3$) ein und definieren:

$$\overline{dx_i} = dx_i\left(1 + \frac{\partial u_i}{\partial x_i}\right) = dx_i(1 + e_i) = dx_i \cdot e^{e_i}, \tag{1a}$$

$$\overline{\overline{dx_i}} = dx_i\left(1 + \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_i}\right) = dx_i(1 + e_i + \delta e_i) = dx_i e^{e_i + \delta e_i}. \tag{1b}$$

Hieraus folgt für die Umrechnung der Differentiale $\delta e_i = \dfrac{\partial \delta u_i}{\partial x_i}$ und für die infinitesimal angenommene Übergangstransformation von II zu III:

$$\overline{\overline{dx_i}} = \overline{dx_i}\left(1 + \frac{\delta e_i}{1 + e_i}\right) = \overline{dx_i}(1 + \delta \varepsilon_i). \tag{1c}$$

Für die Volumenausdehnung erhalten wir:

$$\frac{\overline{dV}}{dV} = \Delta = (1+e_1)(1+e_2)(1+e_3) = e^{\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3}. \tag{1d}$$

Die Größen ε sind die Logarithmen der Affinverhältnisse. Die wahre physikalische Spannung, auf den Endzustand bezogen, bezeichnen wir mit S_i. Die mittlere Spannung wird

$$S = \tfrac{1}{3}\{S_1 + S_2 + S_3\}. \tag{2a}$$

Wir sind dann imstande, ohne das Elastizitätsgesetz noch zu kennen, das Differential der verrichteten Arbeit anzugeben:

$$\delta A \cdot dx_1\,dx_2\,dx_3 = S_1\,\overline{dx_2}\,\overline{dx_3}\cdot\frac{\partial\delta u_1}{\partial x_1}\cdot dx_1 + S_2\,\overline{dx_3}\,\overline{dx_1}\cdot\frac{\partial\delta u_2}{\partial x_2}\cdot dx_2 + S_3\,\overline{dx_1}\,\overline{dx_2}\cdot\frac{\partial\delta u_3}{dx_3}\cdot dx_3.$$

Diese Arbeit ist auf das Volumenelement des undeformierten Zustandes bezogen; nach einiger Umformung erhält man

$$\delta A = \Delta\left\{\frac{S_1\cdot\delta e_1}{1+e_1} + \frac{S_2\cdot\delta e_2}{1+e_2} + \frac{S_3\cdot\delta e_3}{1+e_3}\right\}$$
$$= \Delta\{S_1\delta\varepsilon_1 + S_2\delta\varepsilon_2 + S_3\delta\varepsilon_3\}. \tag{2b}$$

Daß in diesem Ausdruck die Volumenausdehnung auftritt, ist eine Folge des Umstandes, daß die Spannung kein echter Tensor, sondern eine Tensordichte ist. Die Hauptspannungen sind also skalare Dichten. Da die Eigenwerte der Transformationsmatrix echte Invarianten sind, so kann das Elastizitätsgesetz nicht für die Größen S_i formuliert werden, wir müssen vielmehr erst eine absolute Invariante bilden

$$T_i = \Delta\cdot S_i, \tag{2c}$$

und für diese neue Größe können wir das Elastizitätsgesetz in linearer Form anschreiben. Wir erhalten mit $\varepsilon = \frac{1}{3}(\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3)$

$$T_i = 2G\cdot\{\varepsilon_i + (3k-1)\varepsilon\}, \tag{3a}$$

woraus

$$T = 2Gk\cdot 3\varepsilon = 3K\cdot\varepsilon. \tag{3b}$$

Auch das Superpositionsgesetz wird sonach linear und lautet

$$\delta T_i = 2G\cdot\{\delta\varepsilon_i + (3k-1)\delta\varepsilon\}. \tag{3c}$$

Setzen wir die Werte von $\delta \varepsilon_i$ aus den Gleichungen (3c) in die Gleichungen (2b) ein, so erhalten wir ein totales Differential δA und durch Integration die aufgespeicherte elastische Energie in den Formen:

$$2A = \frac{1}{2G} \cdot \{(T_1 - T)^2 + (T_2 - T)^2 + (T_3 - T)^2\} + \frac{1}{K} \cdot T^2, \tag{4a}$$

$$2A = \frac{\mathcal{A}^2}{2G} \{(S_1 - S)^2 + (S_2 - S)^2 + (S_3 - S)^2\} + \frac{\mathcal{A}^2}{K} \cdot S^2 \tag{4b}$$

oder endlich in den Deformationskomponenten

$$2A = 2G \cdot \{(\varepsilon_1 - \varepsilon)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon)^2\} + 9K\varepsilon^2. \tag{4c}$$

Man kann diesen Ausdruck auch für den Fall, daß die Hauptachsen der Deformation Drehungen ausführen, zugrunde legen und erhält dann die Formeln für das allgemeine räumliche Problem.

2. Ein neues Modell eines plastisch-elastischen Stoffes. Wir verlassen nun das Gebiet der idealen Elastizität und wenden uns der bildsamen Formänderung zu. Nehmen wir an, daß das Material gegen allseitige Ausdehnung und Zusammenziehung unbegrenzt elastisch bleibt, eine Annahme, die durch die Auffassung der plastischen Deformation als volumentreue Raumtransformation nahegelegt wird, so bleibt als Plastizitätsbedingung nur die Aussage übrig, daß die deviatorische Invariante des Spannungstensors einen konstanten Wert hat. Diese Invariante bedeutet für den Fall, daß die Plastizität bereits bei sehr kleinen Verformungen eintritt, gleichzeitig die Energie der Gestaltänderung. Im plastischen Gebiet selbst treten dann vollkommen andere Verhältnisse ein, auf die wir sogleich zu sprechen kommen *. Sind S_i' die wahren physikalischen Spannungen an und unter der Plastizitätsgrenze, so lautet die Plastizitätsbedingung demnach:

$$(S_1' - S')^2 + (S_2' - S')^2 + (S_3' - S')^2 \leqq C^2. \tag{5}$$

Wie v. Mises** gezeigt hat, kann man auf diese Weise keine Theorie entwickeln, bei der stets und in allen Fällen die Deformationen durch die Spannungen bestimmt sind. Jedoch auch die Einführung von Deformationsgeschwindigkeiten anstatt der Deformationen kann als eine befriedigende Lösung nicht betrachtet werden, da dem die Tatsache der Existenz von Gleichgewichtszuständen und somit die Erfahrung widerspricht.

---

* Vgl. hierzu die Abhandlung von R. v. Mises, Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen. ZS. f. angew. Math. u. Mech. 8, 162—185, 1928.

** l. c. S. 184.

Ein verfestigtes Material hat überhaupt keine Deformationsgeschwindigkeit. Die Lösung des Rätsels dürfte darin liegen, daß der traditionelle Spannungsbegriff für einen einfach zusammenhängenden Körper eben unzureichend ist, um den Spannungszustand im verfestigten bildsamen Material darzustellen.

Unsere Absicht ist es, im folgenden ein elastisch plastisches Modell zu konstruieren, welches imstande ist, uns den Vorgang der Verfestigung mechanisch verständlich zu machen. Inwieweit sich dieses Modell an die Erfahrung anpassen läßt, wollen wir dann an dem Beispiel des einachsigen Spannungszustandes zu zeigen versuchen. Wir denken uns die materiellen Punkte an zwei einander durchdringenden elastischen Gerüsten befestigt. Die Vorstellung von einander durchdringenden elastischen Fasern ist zwar etwas ungewohnt, man braucht aber nur an ein elastisches Kraftfeld zu denken von der Art wie das elektrische Feld, um wieder zu gewohnteren Denkbildern zu kommen.

Das eine Gerüst I hat den Schubelastizitätsmodul und Kompressionsmodul, der durch den einfachen Zugversuch im elastischen Gebiet festgestellt wird, aber die Spannungen sind an eine Plastizitätsgrenze gebunden. Das andere Gerüst (II) bleibt ideal elastisch, hat aber einen sehr kleinen Schubelastizitätsmodul ($G\gamma$) und einen verschwindenden Kompressionsmodul. Außerdem wollen wir auch noch das zweite Gerüst der Relaxation unterworfen sein lassen, sehen aber der Klarheit halber vorläufig davon ab, dies in den Formeln zum Ausdruck zu bringen*.

Die Deformationsgrößen, die wir im folgenden gebrauchen werden, beziehen sich auf beide Gerüste gleichzeitig. Die Spannung unter der Plastizitätsgrenze wird

$$S_i' - S' = 2\,G\,(1+\gamma)\,(\varepsilon_i' - \varepsilon'). \tag{6a}$$

Die Volumenausdehnung Δ können wir im folgenden stets durch die Näherung $\Delta \simeq 1, \Delta - 1 = 3\,\varepsilon$ ersetzen.

Auch den durch den Versuch zu bestimmenden Beiwert γ, das Maß der Verfestigung, nehmen wir so klein an, daß wir ihn gegen die Einheit vernachlässigen können. Für die allseitige Zusammendrückung oder Ausdehnung gilt

$$S' = 3\,K\,.\,\varepsilon'. \tag{6b}$$

Nach Überschreiten der Plastizitätsgrenze Gleichung (5) müssen wir Gleichung (6a) aufgeben. Der Deviator der Spannungen ist also nicht

---

* Einen Stoff mit $\gamma = 0$ nennen wir in Anlehnung an Prandtl ideal plastisch, die Form der Plastizitätsbedingung spielt bei diesem Begriff keine Rolle.

mehr durch die Deformation bestimmt. Bezeichnen wir im folgenden stets die Spannungen und Deformationen an der Plastizitätsgrenze mit Akzenten, dann erhalten wir im plastischen Gebiet für die Endspannungen:

$$S_i - S = S_i' - S' + 2\,G\,\gamma\,[(\varepsilon_i - \varepsilon) - (\varepsilon_i' - \varepsilon')] \tag{6c}$$

und

$$S = 3\,K\,.\,\varepsilon. \tag{6d}$$

Das erste Glied auf der rechten Seite von Gleichung (6c) muß der Bedingung Gleichung (5) genügen, braucht aber im allgemeinen nicht konstant zu sein. Das zweite gibt den elastischen Widerstand des Gerüstes II wieder. Wenn der Deviator

$$\sigma_i = (S_i - S) - (S_i' - S') \tag{6e}$$

der Ungleichung (5) genügt, also beim Einsetzen in (5) einen kleineren Wert als C^2 ergibt, ist die Entlastung vollkommen elastisch und erfolgt mit einem Schubelastizitätsmodul, der wegen der Kleinheit von γ gleich $2G$ gesetzt werden kann.

Nach der Entlastung bleibt die Spannung σ_i als Vorspannung zurück, die beiden Gerüste verspannen sich gegeneinander und rufen so die Erscheinung der Hebung der Plastizitätsgrenze bei wiederholter Belastung hervor. Eine gute Analogie hierzu erhält man, wenn man eine Gummimembran auf eine ideal plastische Blechplatte klebt und die letztere einer bleibenden Deformation unterwirft. Nach Entlastung stellt sich genau der analoge Spannungszustand ein, wie in einem verfestigten, plastischen Material. Man könnte zwar fragen, ob diese Übereinstimmung nicht etwa zufälligen Charakter hat, es liegt hier aber wirklich mehr als eine oberflächliche Analogie vor, denn die isotropen festen Körper bestehen in der Tat aus Kristallbrocken vom mittleren Schubelastizitätsmodul G und aus einer mehr oder weniger amorphen Füllmasse, unser Gerüst II mit dem mittleren Schubelastizitätsmodul $G\gamma$. Von der früher von M. Brillouin herrührenden Doppelmediumtheorie unterscheidet sich unser Modell also dadurch, daß wir seine zähe Flüssigkeit durch einen elastischen Stoff ersetzen. Die Arbeit berechnen wir nach Gleichung (2b), spalten sie aber gleich in den deviatorischen und hydrostatischen Anteil. Wir erhalten

$$2\,.\,A = \frac{1}{2\,G}\cdot\Big\{\Big(\frac{S^2}{K} + 2\int\{(S_1 - S)\,\delta\,(\varepsilon_1 - \varepsilon) + (S_2 - S)\,\delta\,(\varepsilon_2 - \varepsilon) + (S_3 - S)\,\delta\,(\varepsilon_3 - \varepsilon)\}\cdot \tag{7a}$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\varphi_i = (\varepsilon_i - \varepsilon) - (\varepsilon_i' - \varepsilon'), \tag{7b}$$

so erhalten wir nach Integration

$$2\,A = \frac{1}{2\,G}\cdot\{(S_1' - S')^2 + (S_2' - S')^2 + (S_3' - S')^2\} + \frac{S^2}{K}$$
$$+ 2\,G\gamma\,\{\varphi_1^2 + \varphi_2^2 + \varphi_3^2\}$$
$$+ 2\int\{(S_1' - S')\cdot\delta\,\varphi_1 + (S_2' - S')\cdot\delta\,\varphi_2 + (S_3' - S')\cdot\delta\,\varphi_3\}. \quad (7c)$$

Der Deviator $S_i' - S'$ ist nicht konstant, muß aber der Plastizitätsbedingung (5) genügen. Im allgemeinen hat das System also noch eine statische Unbestimmtheit in sich, die dadurch bestimmt wird, daß wir das Prinzip vom Minimum der (natürlich elastischen) Formänderungsarbeit anwenden, wie wir dies in Anlehnung an Haar und v. Kármán früher vorgeschlagen haben *. Dieses für die Statik der plastischen Massen geradezu unentbehrliche Prinzip ist insbesondere von mathematischer Seite mißverstanden worden. Auf die Ursachen, die dieses bedauerliche Mißverständnis veranlaßt haben, müssen wir daher näher eingehen.

Der mechanischen Bedeutung nach besteht die am Volumenelement geleistete Arbeit aus:

A = Elastische Energie des Gerüstes I + Elastische Energie des Gerüstes II + Arbeit der Grenzspannungen von Gerüst I an der Plastizitätsgrenze.

Es ist nun klar, daß dieser letzte Betrag nichts mit der im Volumenelement aufgespeicherten Energie zu tun hat. Bei der Anwendung des Prinzips von Castigliano darf also nur die elastische Energie der Gerüste I und II in Rechnung gestellt werden, die Arbeit der Spannungen an der Plastizitätsgrenze ist dabei gewissermaßen als zur Arbeit der äußeren Kräfte gehörig aufzufassen.

Es fragt sich, hat die Anwendung des Prinzips von Castigliano noch einen Sinn, wenn man zum ideal plastischen Körper $\gamma = 0$ übergeht? Die Antwort darauf ist, daß die Anwendung des Prinzips vom Minimum der Formänderungsarbeit immer dann einen Sinn hat, wenn

1. ein Gleichgewichtszustand überhaupt eintritt und
2. neben dem plastischen noch ein ideal elastisches Gebiet sich ausbilden kann.

In diesem Falle wird nämlich die Deformation durch die Spannungen bestimmt. Die Abgrenzung zwischen elastischem und plastischem Gebiet stellt sich dann hierbei so ein, daß die gesamte elastische Energie ein

* Vgl. A. Haar und Th. v Kármán, Göttinger Nachrichten 1909, S. 204; H. Henky, ZS. f. angew. Math. u. Mech. 4, 323—334, 1924; A. Nadai, Handb. d. Phys. Bd. VI, Nr. 21, S. 470—471.

Extremum wird. Die Arbeit der Spannungen an der Plastizitätsgrenze geht direkt in Wärme über und liefert den von der Verformungsgeschwindigkeit unabhängigen Arbeitsverlust, der sich bei Versuchen in unmittelbarer Nähe der Plastizitätsgrenze stark bemerkbar macht.

3. Der Zug- und Druckversuch und der Bauschingereffekt. Wir gehen zu einem Zugversuch an unserem Modell über.

Wir erhalten für das elastische Gebiet, wenn wir die Achse des Stabes in die Richtung $i = 3$ legen und $\Delta \simeq 1$ setzen, für die Dehnungen

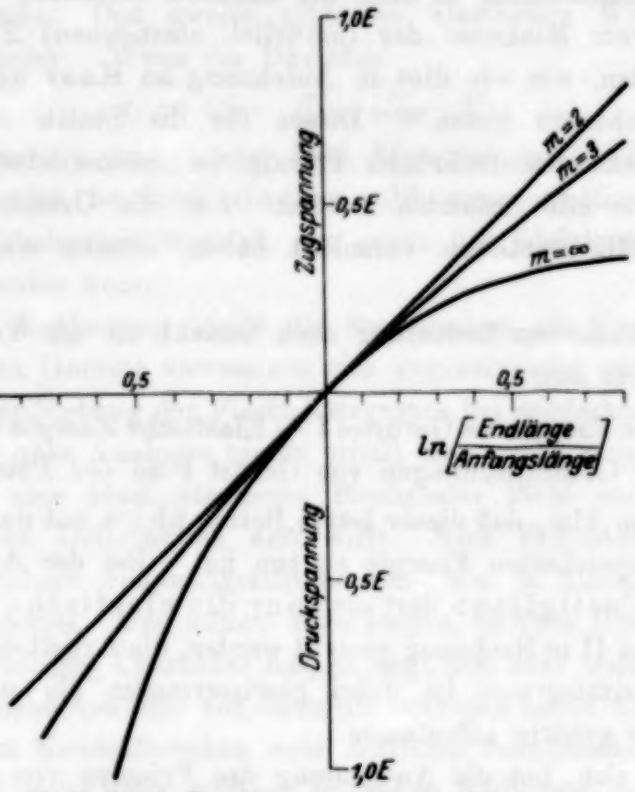


Fig. 1. Ideale Elastizität beim Zug- und Druckversuch.

$\varepsilon_1' = \varepsilon_2'$, für die Spannungen $S_1' = S_2' = 0$ und unter Berücksichtigung des Wertes $k = \frac{1}{3} \cdot \frac{m+1}{m-2}$ nach Gleichung (3a)

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1' &= -\frac{1}{m} \cdot \varepsilon_3', \\ S_3' &= 2\,G\,(\varepsilon_3' - \varepsilon_1') = 2\,G \cdot \frac{k + \frac{2}{3}}{2k + \frac{1}{3}} \cdot \varepsilon_3' = E \cdot \varepsilon_3'. \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

Dies ist das Gesetz von Hooke in seiner verallgemeinerten Form, wie es für wenig zusammendrückbare Stoffe, wie z. B. Gummi, Verwendung finden kann. Fig. 1 zeigt auch die Spannungsdehnungsdiagramme, wenn die Volumenausdehnung nicht mehr gegen die Einheit vernachlässigt

werden darf. Die Bedeutung der Querkontraktionsziffer bleibt im elastischen Gebiet dieselbe wie in der elementaren Theorie. Nach Eintritt der Plastizität finden wir aus den Belastungsgleichungen (6c) und (6d) und den Randbedingungen $S_1' = S_2' = S_1 = S_2 = 0$ und $S' = \frac{1}{3} \cdot S_3'$; $S = \frac{1}{3} \cdot S_3$

$$S = K(2\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \quad 3\varepsilon = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_3,$$
$$S_1 = S + S_1' - S' + 2G\gamma \cdot \varphi_1,$$
$$S_3 = S + S_3' - S' + 2G\gamma \cdot \varphi_3.$$

Als gegeben sehen wir die Endspannungen S_3 und die Spannung an der Plastizitätsgrenze S_3' an. Die Dehnungen φ_i werden dann:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = -\frac{1}{3} \cdot \frac{S_3 - S_3'}{2G\gamma}; \quad \varphi_3 = +\frac{2}{3} \cdot \frac{S_3 - S_3'}{2G\gamma}; \tag{8b}$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 = \varepsilon_2 &= -\left\{\frac{1}{3} \cdot (S_3 - S_3')\left(\frac{1}{2G\gamma} - \frac{1}{3K}\right) + \frac{S_3'}{mE}\right\}, \\ \varepsilon_3 &= +\frac{1}{3} \cdot (S_3 - S_3')\left(\frac{1}{G\gamma} + \frac{1}{3K}\right) + \frac{S_3'}{E}. \end{aligned}\right\} \tag{8c}$$

Besonderes Interesse beansprucht die Berechnung der Energie, welche als Reibungsarbeit verloren geht. Nach Formel (7c) erhalten wir allgemein für die Arbeit der Reibungskräfte

$$A_v = \int \{(S_1' - S')\,\delta\,\varphi_1 + (S_2' - S')\,\delta\,\varphi_2 + (S_3' - S')\,\delta\,\varphi_3\}. \tag{8d}$$

Es ist eine Eigentümlichkeit der plastischen Deformation, daß bei ihr der Unterschied zwischen äußerer und innerer Arbeit in gewisser Beziehung seinen Sinn verliert. Dieser Umstand hat zu der unverdienten Nichtbeachtung, die man der bereits zitierten, vor 20 Jahren verfaßten Arbeit von Haar und v. Kármán entgegenbrachte, nicht wenig beigetragen.

Die in der Fig. 2 schraffierten Teile geben eine Übersicht über die Verteilung der Energie. Im vorliegenden Falle erhält man

$$A_v = S_3' \cdot \varphi_3 = \frac{1}{3G\gamma} \cdot S_3' \cdot (S_3 - S_3').$$

In Fig. 2 ist vergleichsweise auch die gewöhnliche Methode angegeben, die Dehnungen in Prozenten der ursprünglichen Länge zu messen. Man sieht, daß unser logarithmisches Maß nichts als eine kleine Maßänderung verlangt, die durch die großen Vorteile einer zu Anfangs- und Endzustand symmetrischen affininvarianten Messung der Dehnung gerechtfertigt wird.

In der Fig. 2 ist noch die Kurve der auf den ursprünglichen Querschnitt bezogenen Spannungen dargestellt, wie sie von den Prüfungsmaschinen aufgezeichnet wird.

Besonders einfach, um nicht zu sagen trivial, läßt sich mit unserem Modell der Bauschingereffekt erklären. Denken wir uns einen Gummistab und einen ideal plastischen Stab aneinandergeklebt. Der Gummistab sei Repräsentant des elastischen Gerüstes II. Dehnen wir erst über die

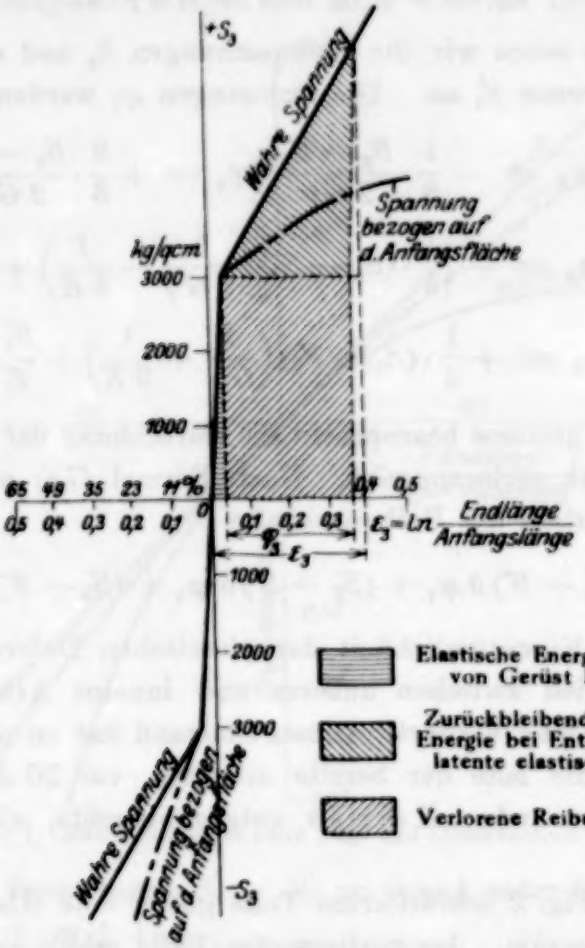


Fig. 2. Der Zug- und Druckversuch im elastisch-plastischen Gebiet.

Plastizitätsgrenze, entlasten und drücken den Stab zusammen, bis wir die Plastizitätsgrenze in der Druckrichtung erreichen, so wird diese (konstante) Grenze natürlich früher erreicht, da der Gummistab nun belastend wirkt. Wegen des viel kleineren Schubmoduls kann er ja nicht im elastischen Gebiet die zu seiner vollen Entspannung nötige Deformation erreichen. Der Verfestigungsbeiwert γ kann also auf zwei Arten nachgeprüft werden, einmal durch den Arbeitsverlust, sodann durch den Bauschingereffekt. Freilich wird sich bei den Versuchen eine andere

Erscheinung störend bemerkbar machen, die Relaxation, worunter wir die Absorption der elastischen Energie des Gerüstes II durch die Wärmebewegung der Atome verstehen. Wir schließen jedoch für die aus Kristallen aufgebauten Stoffe die Energie des Gerüstes I ausdrücklich von der Relaxation aus, da dies mit der Erfahrung in Widerspruch stehen würde. Die Annahme einer Relaxation im Maxwellschen Sinn für die festen Körper wurde bereits durch v. Kármán als ein verbesserungsbedürftiger Teil der Maxwellschen Auffassung angesehen und, wie wir sehen, läßt sich die Verbesserung ganz ungezwungen anbringen.

Zusammenfassung.

Auf Grund eines absoluten Dehnungsmaßes, das nicht auf unendlich kleine Verschiebungen beschränkt ist, wird zunächst die Elastizitätstheorie erweitert. Der hierdurch entstehende ideal elastische Körper hat für die Mechanik der Kontinua ebenso große Bedeutung wie der ideal starre Körper.

Das plastische Material wird als zusammengesetzt aufgefaßt, der eine aus Kristallbrocken bestehende Teil hat die unter der Elastizitätsgrenze meßbaren Eigenschaften des Stoffes, der andere Bestandteil, die Füllmasse zwischen den Kristallkörnern, ist ideal elastisch, hat aber einen so kleinen Schubmodul, daß das Dasein dieses Bestandteiles erst an der Plastizitätsgrenze infolge der großen Gleitbewegungen der Kristalle in Erscheinung tritt.

Durch diese schematische Berücksichtigung des kristallinen Aufbaues der festen Körper wird die Erklärung des Spannungsdehnungsdiagramms, so wie es wirklich ist, ermöglicht, sowie der Bauschingereffekt verständlich gemacht.

Die Bedenken gegen die Anwendung der Methode von Haar und v. Kármán erklären sich aus der begrifflichen Schwierigkeit, die die Nichtumkehrbarkeit des plastischen Deformationsvorgangs in das Problem hineinträgt, bei entsprechender Vorsicht in der Anwendung ist jedoch gegen diese Methode, die für die Statik der plastischen Massen unentbehrlich ist, sachlich nichts einzuwenden, um so mehr, als man in der Baustatik die ganz analoge Aufgabe, die Berechnung eines mehrfach statisch unbestimmten Systems bei Nachgeben fester Stützpunkte, ohne überflüssige Skrupel längst gelöst hat.

Weiterer Beitrag zum Intensitätsproblem beim Wasserstoff-Starkeffekt.

Von **H. Mark** und **R. Wierl** in Ludwigshafen a. Rhein.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1929.)

Weiterführung der Versuche zur Beeinflussung der Starkeffektintensitäten auf das Stoß- und Abklingleuchten von H_α und H_β. Diskussion der Analogie der Erscheinung mit dem Stark-Lunelund-Effekt.

Einleitung. In einer Mitteilung in dieser Zeitschrift haben wir gezeigt, daß die Intensitätsverteilung der im elektrischen Feld auftretenden Zerlegungsbilder der Wasserstoffbalmerlinien durch die äußeren Umstände wesentlich beeinflußt wird. Für den Fall des bewegten Stoß- (oder Umlade-) Leuchtens bei einer Beobachtungsrichtung senkrecht zum Feld (Quereffekt) tritt zum Beispiel bei H_β für das Verhältnis der Komponenten der p-Intensität $\Delta 8$ zu $\Delta 10$ beim Übergang vom Parallelfeld (Kanalstrahl parallel zu den Feldlinien) zum Senkrechtfeld (Kanalstrahl senkrecht zum Feld) eine Umkehrung ein. Dieses Verhältnis ist nämlich einmal kleiner, das andere Mal größer als Eins. Weiterhin ergab sich bei der Senkrechtfeldanordnung für die p-Intensität eine verschiedene Intensitätsverteilung, je nachdem, ob einerseits bewegtes Stoßleuchten, andererseits ruhendes Leuchten oder Abklingleuchten beobachtet wird. Diese letzteren Umstände veranlaßten uns, die Erscheinung der Intensitätsänderung als eine Wirkung der Polarisation der bewegten leuchtenden Atome zu deuten. Im folgenden wollen wir diesen Punkt näher betrachten und die Weiterführung unserer Untersuchung auf H_α mitteilen.

Experimentelles. Die in unserer früheren Mitteilung ausführlich angegebene Versuchsanordnung wurde im wesentlichen beibehalten. Für die Abklingaufnahmen zeigte es sich als notwendig, auch bei einem Kathodenspalt von 0,1 mm Breite drei Gaede-Stahldiffussionspumpen zu verwenden, um im Feld ein genügend hohes Vakuum (10^{-4} mm Hg) zu erreichen. Der Idealfall, vollständig ungestörtes Leuchten, wird sich wohl kaum verwirklichen lassen. Denn beim Vorbeilaufen der Atome an den Feldplatten werden stets Störungen auftreten, die sich zwar nicht im Verlauf der Gesamtintensität (exponentieller Abfall, Wiensche Abklingung), wohl aber bei dem so überaus empfindlichen Effekt der Polarisation bemerkbar machen. Hier kann nur eine Vergrößerung des Abstands der Feldplatten weiterführen; dem ist aber bei uns in der zur Verfügung

stehenden Feldspannung und in der Dispersion der Optik eine Grenze gesetzt. Bei H_α kam die Ilford-Panchromatic-Platte zur Verwendung, die Belichtungszeiten betrugen für das Umladeleuchten 1 Stunde, für das Abklingleuchten bis zu 10 Stunden. Bei H_α ist eine Auseinanderlegung des parallel und senkrecht zum Feld schwingenden Lichtes mit einer Wollastonplatte überflüssig, da keine gleichen Frequenzen der beiden Intensitäten auftreten. Die Aufnahmen wurden mit dem selbstregistrierenden Photometer durchgemessen und mit Hilfe der in gleicher Zeit auf derselben Platte angefertigten Intensitätsmarken ausgewertet. Es sei hier besonders betont, daß beim Vergleich sehr verschiedener Intensitäten, wie sie beim Starkeffekt in ein und demselben Aufspaltungsbild auftreten, sorgfältig darauf zu achten ist, daß keine der zu vergleichenden

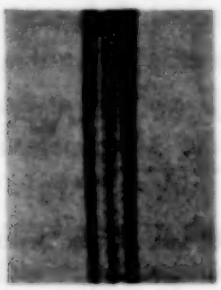


Fig. 1.
H_α p- und s-Intensität im Druckleuchten.
Feld ⊥ Bewegungsrichtung 250 kV/cm.

Fig. 2.
H_α p- und s-Intensität im Abklingleuchten.
Feld ⊥ Bewegungsrichtung 250 kV/cm.

Schwärzungen nahe oder innerhalb der Sättigung der Platte liegt Ein direkter Vergleich sehr schwacher Komponenten mit starken ist deshalb auf derselben Aufnahme teilweise unmöglich.

Ergebnisse. Die Abbildung 1 zeigt in dreifacher Vergrößerung eine unserer Originalaufnahmen von H_α im Druckleuchten. Die Wasserstoffatome verlaufen in einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch von $2 - 3 \cdot 10^{-2}$ mm Hg Druck; die Stärke des senkrecht zum Kanalstrahl orientierten Feldes beträgt ungefähr 250 kV/cm. Die Abbildung 3 zeigt die Registrierung der Platte. Die Intensitätsverteilung ist sehr abweichend von der von Stark für den Parallelfeldfall angegebenen (vgl. Fig. 6). Wir diskutieren sie am besten im Vergleich mit einer Aufnahme (Fig. 2), die bei gleichen übrigen Bedingungen am abklingenden Strahl gewonnen wurde. Die Ausmessung der Registrierungen ergibt (Fig. 3 und 4), daß sich das Intensitätsverhältnis der Komponenten $\Delta = 3$ zu $\Delta = 2$ beim Übergang vom Umladeleuchten zum Abklingleuchten verkleinert, und zwar vom Betrag 3,10 auf 1,28. Auch das Verhältnis der Komponenten $\Delta = 3$

zu $\Delta = 4$ ist beim Umladeleuchten etwas größer (1,32) als beim Abklingleuchten (1,08). Das Überwiegen der Gesamtintensität der kurzwelligen Komponenten über die langwelligen erklärt eine eingehende Untersuchung durch die hier mit zunehmender Wellenlänge rasch ab-

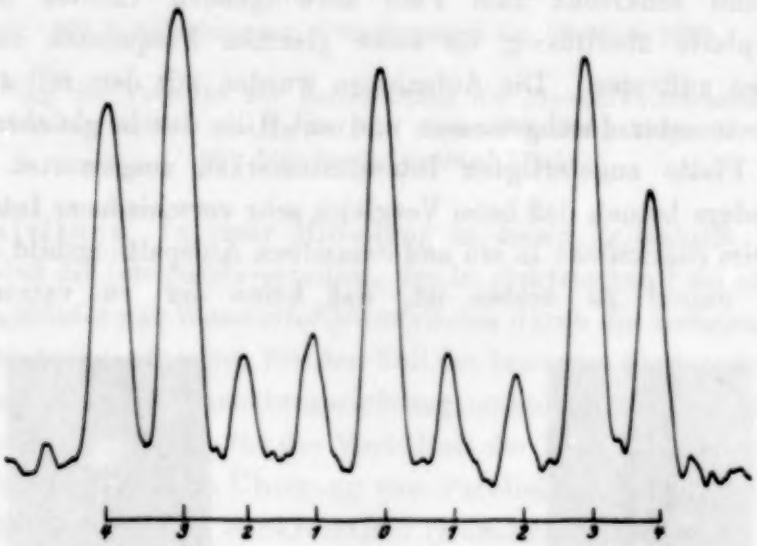


Fig. 3.
Registrierung der p-Intensität (4, 3, 2) und der s-Intensität (1, 0) von H_α im Druckleuchten.

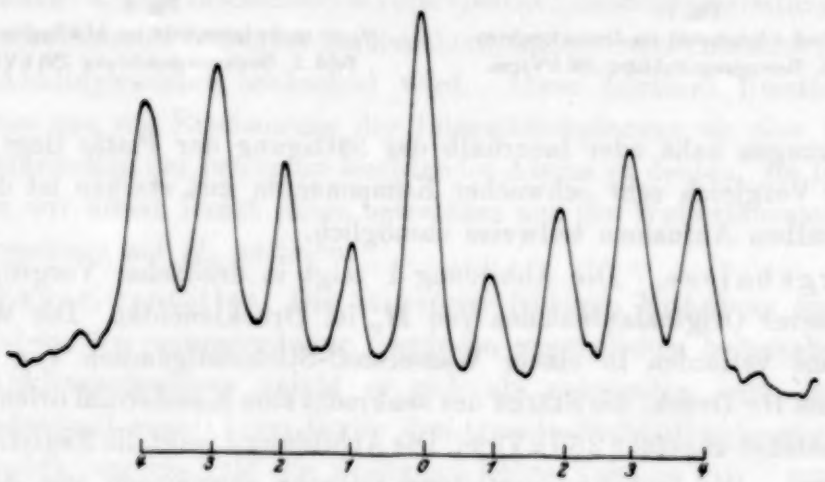


Fig. 4.
Registrierung der p-Intensität (4, 3, 2) und der s-Intensität (1, 0) von H_α im Abklingleuchten.

fallenden Plattenempfindlichkeit, die bei Messung der Starkeffektintensitäten in hohen Feldern besondere Beachtung erfordert.

Es sei bei der Betrachtung der beiden Registrierungen von H_α noch auf eine andere Erscheinung hingewiesen. Es ist nämlich das Verhältnis der Summe aller p-Komponenten zur Summe der s-Komponenten im

Falle des Druckleuchtens etwa 1,20 mal so groß als das im Falle des Abklingleuchtens. Nun ist von den Forschern, welche das Verhältnis der p-Intensität zu der s-Intensität des bewegten Kanalstrahllichtes untersuchten, übereinstimmend gefunden worden, daß im Umladeleuchten (das Atom erlebt während des Leuchtvorganges polarisierende Stöße der umgebenden Atome) das Verhältnis I_p zu I_s [p (s) elektr. Vektor des Lichtes parallel (senkrecht) zur Kanalstrahlrichtung] größer als 1, im Abklingleuchten hingegen gleich 1 ist*. Auf unseren Aufnahmen tritt eine ähnliche Erscheinung auf. Ein Vergleich der Druckaufnahme mit der Abklingaufnahme zeigt bei letzterer eine Zunahme der „s-Intensität" gegenüber der „p-Intensität". Während aber beim Stark-Lunelund-Effekt diejenige Schwingung verstärkt wird, deren elektrischer Vektor parallel zur Geschwindigkeitsrichtung schwingt, erscheint hier beim Starkeffekt im Druckleuchten diejenige Schwingung verstärkt, deren elektrischer Vektor parallel zum elektrischen Feld und damit senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung liegt. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit einem von K. L. Hertel** angegebenen und von A. Weigl*** weiter untersuchten Effekt und ist nach einer einfachen Modellvorstellung in Analogie zu den Hanleschen Versuchen der elektrischen Beeinflussung der polarisierten Resonanzfluoreszenz zu erwarten. Die angegebenen Autoren untersuchten den Polarisationszustand von Kanalstrahllicht beim Durchgang durch schwache elektrische Querfelder durch Auseinanderlegung der beiden Schwingungen mittels eines vorgelegten Nicols. Bei unserer Beobachtungsweise ist die Anwendung eines Analysators überflüssig, die Auseinanderlegung besorgt das starke elektrische Feld. Die polarisierende Wirkung der optischen Apparatur ist im Falle des Umladeleuchtens gleich der im Falle des Abklingleuchtens und veranlaßt in beiden Fällen bei der Senkrechtfeldanordnung eine starke Schwächung der s-Komponenten. In beiden Fällen wurde sorgfältig darauf geachtet, daß vom Feld unbeeinflußte Intensität keinen Beitrag zur Komponente $\Delta = 0$ liefert, was auch am H_β-Bild derselben Platte geprüft werden kann.

Der Vollständigkeit halber sei noch die Registrierung der p-Intensität von H_β für den abklingenden Strahl im Vergleich mit dem Falle

* R. Döpel und R. v. Hirsch, Ann. d. Phys. **82**, 16, 1927; K. L. Hertel, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 144, 1926; E. Rupp, Ann. d. Phys. **84**, 94, 1927; J. Stark, Die Axialität usw., S. 54. Berlin, Verlag A. Seidel; H. Rausch von Traubenberg und A. Weigl, Ann. d. Phys. **82**, 1, 1927.

** K. L. Hertel, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 440, 1926; Phys. Rev. **29**, 214, 1927.

*** A. Weigl, Naturwissenschaften **16**, 1042, 1928.

des Umladeleuchtens und ruhenden Leuchtens nachgetragen. Die Photometerkurve für das Abklingleuchten (Fig. 5) zeigt $\Delta = 10$ etwas stärker als $\Delta = 8$. Während für das bewegte Stoßleuchten das Verhältnis 1,10 ist, gilt für das Abklingleuchten 0,93, für das ruhende Stoßleuchten haben wir 0,85 angegeben*. Beim Leuchten der ruhenden Atome wird wohl eine etwa durch den gerichteten Anregungsstoß induzierte Polarisierung des Wasserstoffatoms durch die vielen weiteren Zusammenstöße ausgelöscht. Auch ist zu beachten, daß der Stoß der anregenden Stickstoffatome fast immer erst eine Dissoziation der im Feld befindlichen Wasserstoffmoleküle leisten muß.

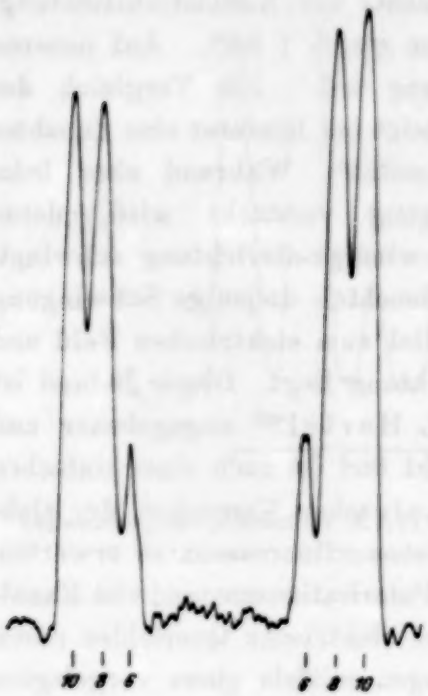


Fig. 5. p-Intensität von H_β am abklingenden Strahl $\frac{\Delta 10}{\Delta 8} > 1$. Vgl. Mark und Wierl, a. a. O. Bewegtes Stoßleuchten (Fig. 9) $\frac{\Delta 10}{\Delta 8} < 1$. Ruhendes Leuchten (Fig. 13) $\frac{\Delta 10}{\Delta 8} > 1$.

Daß bei unseren Versuchen einwandfreies Abklingleuchten vorlag, davon haben wir uns durch Aufnahmen von H_α ohne Feld und ohne Spektrographenspalt überzeugt. Die Abklingkonstanten der stärkeren Komponenten von H_β und H_γ wurden in einer Untersuchung von H. Kerschbaum** mit einer ähnlichen Anordnung als untereinander gleich und gleich derjenigen der unbeeinflußten Linie bestimmt. Bei der notwendig spaltlosen Anwendung des Spektrographen reichte die Dispersion bei uns nicht aus, diese Messungen auf H_α weiterzuführen.

In der Fig. 6 sind die von Stark angegebenen Intensitäten der p- und s-Komponenten von H_α zusammengestellt mit den nach der Wellenmechanik einerseits von Epstein, andererseits von Schrödinger berechneten Werten. Die Daten Starks gelten für das Parallelfeld, die leuchtenden Wasserstoffatome verlaufen also in Richtung der Kraftlinien des zerlegenden elektrischen Feldes. Für den Fall der p-Intensität von H_β haben wir schon früher zeigen können, daß beim Senkrechtfeld die Intensitätsverteilung für das ruhende Leuchten und für das Abklingleuchten qualitativ mit der auch von uns für das Parallelfeld reproduzierten Starkschen Intensitätsverteilung übereinstimmt. Bei dem in dieser Arbeit

* Vgl. H. Mark und R. Wierl, ZS. f. Phys. **53**, 526, 1929, Fig. 9 und 13.
** H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **84**, 930, 1927.

näher untersuchten Fall von H_α haben wir dieselbe Erscheinung: die Intensitätsverteilung des unpolarisierten Abklingleuchtens zeigt eine Annäherung an die von Stark für den Parallelfall angegebene Verteilung im Anwachsen der Intensität der Komponenten $\Delta = 2$ und $\Delta = 4$ gegenüber der Komponente $\Delta = 3$. Daß für H_α im Gegensatz zu H_β, für das auf derselben Platte $\frac{\Delta 10}{\Delta 8} > 1$ gilt, nur eine Annäherung erreicht wurde, weist auf eine weitere Analogie der von uns angegebenen Erscheinung

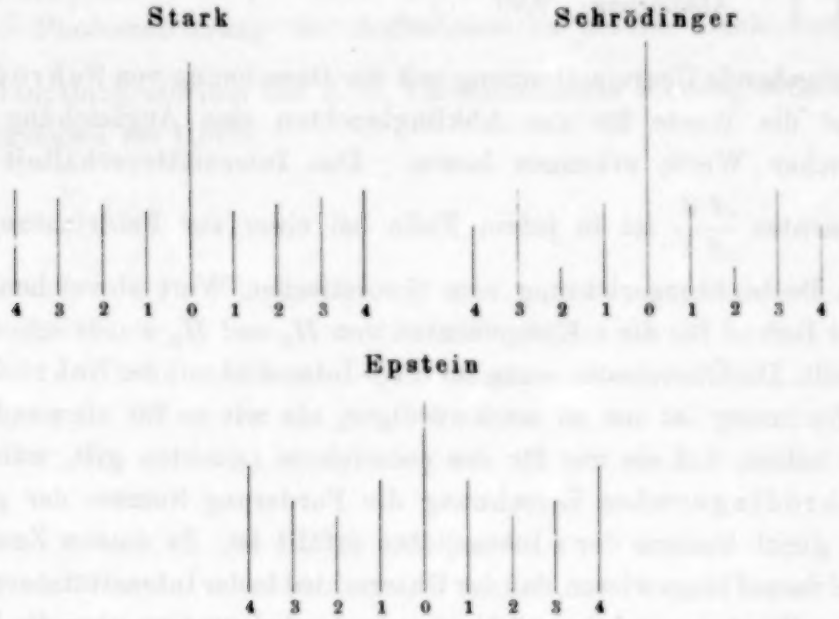


Fig. 6.

der Intensitätsänderung mit der Erscheinung der Polarisation hin. H_α ist gegenüber Störungen durch Restgase viel empfindlicher als H_β. Stark und Lunelund* geben eine Abnahme des Verhältnisses der parallel schwingenden zur senkrecht schwingenden Intensität von H_α über H_β zu H_γ an. Die von uns für den Fall des bewegten Stoßleuchtens im Senkrechtfeld gefundene Intensitätsverteilung ist gegenüber der von Stark im Parallelfall gefundenen am stärksten verschieden für H_α, gleicht sich aber über H_β nach H_γ mehr und mehr aus.

Die Tabelle gibt unsere Meßergebnisse für H_α (jeweils Mittel aus 5 Messungen) im Zusammenhang mit den Messungen von Stark und den Berechnungen von Epstein** und Schrödinger. Auch hier zeigt sich wie früher für H_β und H_γ im Falle der p-Intensität des Druckleuchtens

* J. Stark und Lunelund, Ann. d. Phys. **46**, 68, 1915.
** S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 625, 1926.

	Vorliegende Untersuchung		Stark	Schrödinger	Epstein
$p\frac{\Delta 3}{\Delta 4}$	Druck	1,32	0,93	1,37	0,77
	Abklingung	1,08			
$p\frac{\Delta 3}{\Delta 2}$	Druck	3,10	1,10	3,16	1,25
	Abklingung	1,28			
$p\frac{\Delta 4}{\Delta 2}$	Druck	2,35	1,20	2,31	1,62
	Abklingung	1,18			
$s\frac{\Delta 0}{\Delta 1}$	Druck	2,62	2,60	2.84	1,66
	Abklingung	2,60			

eine weitgehende Übereinstimmung mit der Berechnung von Schrödinger, während die Werte für das Abklingleuchten eine Angleichung an die Starkschen Werte erkennen lassen. Das Intensitätsverhältnis der s-Komponenten $\frac{\Delta 0}{\Delta 1}$ ist in jedem Falle bei einer zur Feldrichtung senkrechten Beobachtungsrichtung vom theoretischen Wert abweichend. Ein gleicher Befund für die s-Komponenten von H_β und H_γ wurde schon früher mitgeteilt. Die Übereinstimmung für die p-Intensität mit der Schrödingerschen Rechnung ist um so merkwürdiger, als wir es für einwandfrei bewiesen halten, daß sie nur für das polarisierte Leuchten gilt, während in der Schrödingerschen Berechnung die Forderung Summe der p-Intensitäten gleich Summe der s-Intensitäten erfüllt ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß der Unterschied in der Intensitätsberechnung zwischen Epstein und Schrödinger in der Integration über die Winkelkoordinate, und zwar in einer verschiedenen Gewichtszuteilung für $m = 0$ liegt*. Es wird Aufgabe einer theoretischen Betrachtung sein, ob die Wellenmechanik durch eine entsprechende Gewichtszuteilung an die verschiedenen Eigenschwingungen Aufklärung über den Zusammenhang von natürlicher Polarisation und Starkeffektintensitäten geben kann. Eine theoretische Behandlung der Erscheinung wird auch die Intensitätsverteilung der Starkeffektkomponenten bei einer Beobachtung in Richtung des Feldes (Längseffekt) berücksichtigen müssen, über deren Bestimmung wir demnächst an dieser Stelle berichten werden.

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß die Intensitätsverteilung der Starkeffektkomponenten von H_α und H_β für das bewegte Stoßleuchten verschieden ist von der für das Abklingleuchten, bei einer Feldrichtung senkrecht zur Kanalstrahlrichtung. Es wird auf die weitgehende Analogie

* F. G. Slack, Phys. Rev. **31**, 532, 1928.

mit der Erscheinung der Polarisation des Lichtes bewegter Wasserstoffatome hingewiesen. Die p-Intensität (elektrischer Vektor des Lichtes parallel zum elektrischen Feld und senkrecht zur Geschwindigkeitsrichtung) ist im Stoßleuchten gegenüber dem Aklingleuchten verstärkt.

Herrn Prof. J. Stark, mit dem wir verschiedentlich über die hier behandelten Fragen diskutieren konnten, möchten wir hierfür bestens danken.

Herrn Dr. Hochheim sind wir wiederum für seine wertvolle Hilfe bei der Photometrierung der Aufnahmen zu bestem Dank verpflichtet.

Hauptlaboratorium der J. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein.

Über die ultravioletten Banden des Wasserstoffmoleküls.

Von **A. Schaafsma** und **G. H. Dieke** in Groningen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. März 1929.)

Das Wasserstoffspektrum zwischen 1250 und 1700 Å.-E. wird untersucht und fast alle Linien werden in das $B - A$-Bandensystem eingeordnet. Für die A-Zustände werden Oszillationsniveaus bis $n = 12$, für die B-Zustände bis $n = 9$ beobachtet. Mit Hilfe von Kombinationsbeziehungen können die Terme isoliert und die Konstanten berechnet werden. Es ist wahrscheinlich, daß in dieser Gegend keine Linien liegen, die zu anderen Bandensystemen gehören. Gründe werden angegeben, die dafür sprechen, daß der B-Zustand der $2\,^1\Sigma$-Zustand ist.

Eine Entladung in Wasserstoff gibt zwischen ungefähr 800 und 1650 Å.-E. ein starkes, sehr linienreiches Spektrum, das vom Wasserstoffmolekül herrührt. In einer Arbeit von Dieke und Hopfield* wurde die Struktur dieses Spektrums angegeben. Es entsteht bei Übergängen aus den beiden angeregten Elektronenzuständen B und C zum Normalzustande A des Moleküls. Den Elektronentermen sind überlagert die verschiedenen Kernschwingungs- und Rotationsterme. In der eben erwähnten Arbeit wurde hauptsächlich die Struktur des Kernschwingungsschemas angegeben, während Hori** sich erfolgreich mit der Rotationsstruktur der Terme beschäftigte.

Während nun Horis Resultate bei den $C - A$-Banden als sehr befriedigend angesehen werden können, ergeben sich bei den $B - A$-Banden, die Hori mit sehr spärlichem Material analysierte, verschiedene Unstimmigkeiten. Diese werden in einer Arbeit von Kemble und Guillemin***, die erschien, nachdem mit der vorliegenden Arbeit begonnen war, ausführlich diskutiert, weshalb auf diese Abhandlung verwiesen sei. Die Auffassung dieser beiden Autoren von der Struktur der $B - A$-Banden stimmt in den meisten Punkten mit der unserigen überein. Daß wir trotzdem die vorliegende Arbeit nicht für überflüssig halten, hat seinen Grund darin, daß auch Kemble und Guillemin nur einen Teil der schon bei Dieke und Hopfield gegebenen Banden benutzen, während das Spektrum noch eine sehr große Anzahl von Linien hat, die dort nicht klassifiziert wurden.

---

* G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927; Phys. Rev. **30**, 400, 1927. Im folgenden wird auf den vollständigeren Artikel in Phys. Rev. Bezug genommen.

** T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927.

*** E. C. Kemble und V. Guillemin, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 782, 1928.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist also in erster Linie, eine möglichst vollständige Einordnung aller Linien des Spektrums zu suchen. Dabei muß sich dann ergeben, welche Interpretation der Banden am besten mit den Beobachtungen in Übereinstimmung ist. Ferner ist wichtig zu wissen, ob die beiden Elektronenzustände B und C zur Erklärung des gesamten Spektrums in dieser Gegend ausreichen oder ob noch ein weiterer Elektronenzustand in der Nähe von B und C liegt, der mit A kombinieren kann. Die letztere Frage kann nach unserer Analyse mit großer Wahrscheinlichkeit verneint werden. Da Hori die Gegend unterhalb von 1250 Å.-E. mit großer Gründlichkeit untersucht hat, können wir uns in der Hauptsache auf das Gebiet zwischen 1250 und 1680 Å.-E. beschränken.

Als Material für die Analyse dienten Aufnahmen in der ersten Ordnung des Hopfieldschen Vakuumspektrographen, dieselben, die auch für die Arbeit von Dieke und Hopfield als Unterlage gedient hatten (Konkavgitter von 50 cm Krümmungsradius und 30 000 Linien/Inch, Dispersion ungefähr 8,3 Å.-E./mm). Trotzdem die Genauigkeit der Messungen nicht sehr groß sein kann, und wegen des Linienreichtums an manchen Stellen die Auflösung des Spektrums nur unvollkommen ist, genügen die Messungen, um die Struktur des Spektrums festzulegen und die Konstanten zu berechnen.

In der Tabelle 1 sind alle aufgefundenen Banden aufgeführt. Sie gehören alle dem $B - A$-System an. Die Anfangszustände B_0 bis B_3 waren schon in der Arbeit von Dieke und Hopfield gegeben, aber die Rotationsstruktur war damals noch unsicher. Die Banden, die zu den neu aufgefundenen Anfangszuständen B_4, B_5, B_6 und B_7 gehören, scheinen uns im allgemeinen auch sehr sicher zu sein. Die Anfangszustände B_8 und B_9 sind auch noch vertreten, aber die dazugehörigen Banden sind schwächer und liegen zwischen anderen stärkeren Linien verstreut. Die Zuordnung der Linien dieser Banden ist deshalb viel unsicherer, und die Linien sind am Ende der Tabelle besonders aufgeführt. Linien, die von anderen überlagert sind, oder auf den Platten als unaufgelöste Dubletten erscheinen, sind durch ein * angedeutet. Man sieht, daß Überlagerungen in diesem Gebiet verhältnismäßig häufig sind, wodurch die Genauigkeit der Wellenlängen vieler Linien stark herabgedrückt wird.

Die Tabelle 1 enthält mit vereinzelten Ausnahmen alle starken Linien der untersuchten Gegend. Auch die meisten schwächeren Linien konnten in die Banden der Tabelle 1 eingeordnet werden. Die noch übrigbleibenden unklassifizierten Linien gehören allem Anschein nach zu

Tabelle 1†.

Bande	*R*-Zweig				*P*-Zweig			
	j	λ	*I*	ν	*j*	λ	*I*	ν
$B_0 \rightarrow A_3$	0	1274,53	1	78 460				
	1	74,93	1	436	1	1276,83	2	78 319
	2	76,28	2 b	353 *	2	79,48	3 d	157 *
	3	78,74	3	202	3	83,10	3	77 936
	4	82,12	0	77 996 *	4	87,73	2	656
	5	86,47	3 ×	733 *	5	93,34	4	319
	6	91,85	00	409	6	99,78	2	76 936
	7	98,14	00	033	7	1307,19	4	500 *
					8	15,43	1	021 *
					9	24,67	0	75 491 *
$B_0 \rightarrow A_4$	0	1333,51	3	74 990				
	1	33,85	5	971 *	1	1335,92	5	74 855 *
	2	35,18	2	896	2	38,61	3	704
	3	37,53	3	765	3	42,31	5	498
	4	40,90	2 d	577 *	4	46,94	5 D	242 *
	5	45,16	3 v	341 *	5	52,55	5	73 934 *
					6	59,16	3 ×	575 *
$B_0 \rightarrow A_5$	0	1393,90	8	71 741				
	1				1	1396,26	6	71 620 *
	2	95,15	3	677	2	99,02	3	479
	3	97,47	5	558 *	3	1402,76	5 ×	288
	4	1400,58	0	399	4	07,36	4 ×	055
	5	04,73	0 d	188	5	12,88	7	70 777 *
	6	09,84	00 d	70 930 *	6	19,35	2	455 *
					7	26,64	1	095
$B_0 \rightarrow A_6$	0	1455,05	5 ×	68 726				
	1				1	1457,56	3	68 608
	2	56,33	4	666	2	60,20	4 ×	484 *
	3	58,23	3	576	3	63,91	6 D	310 *
	4	60,95	3 Dr	449 *	4	68,52	4	096 *
	5	65,26	3	247 *	5	73,93	2	67 846
					6	80,35	0 d	552
					7	87,77	1	215 *
$B_0 \rightarrow A_7$	0	1516,35	3	65 948				
	1				1	1518,91	5	65 837 *
	2	17,62	3	893 *	2	21,79	1	712
	3	fällt mit P_1 zusammen			3	25,36	3	558
	4	„ „ P_2 „			4	29,53	2 d	380
		usw.			5	35,07	3	144 *

† Anmerkungen zu Tabelle 1. * die Linie fällt mit einer anderen zusammen. Wellenlänge und Intensität sind deshalb unzuverlässig. D doppelt. d diffus. r nach rot zu verbreitert. v nach violett zu verbreitert. × wegen der Nähe einer anderen Linie schlecht zu messen. b breit.

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_0 \rightarrow A_8$	0							
	1	1577,52	10 bD	63 392 *	1	1580,12	2 ×	63 289
	2				2	82,54	2	190
	3	79,33	2	322	3	85,70	4 r	064 *
	4	81,31	2 ×	239 *	4	90,33	5	62 880 *
	5	84,10	3	127 *	5	94,75	2	706
$B_0 \rightarrow A_9$	0							
	1	1636,48	5 v	61 107 *	1	1639,03	2 ×	61 012 *
	2				2	41,61	3	60 916 *
	3	—	—	—	3	44,50	3	809 *
	4	fällt mit P_1 zusammen			4	—	—	—
	5	„ „ P_2 „			5	52,92	0 b	499
		usw.			6	58,15	1	308 *
					7	65,36	1	047
$B_1 \rightarrow A_3$	0	1253,60	6 bd	79 770 *				
	1	53,86	1 d	754 *	1	1255,65	2	79 640
	2	55,33	1 d	660	2	58,26	1	475
	3	57,84	1	502 *	3	61,84	4	250
	4	61,19	1 d	290	4	66,41	1	78 963
	5	65,66	2	010 *	5	71,93	2	621
	6	71,36	2 v	78 656 *	6	78,33	0	227
					7	85,70	1	77 779 *
$B_1 \rightarrow A_4$	0	1310,50	0	76 307				
	1	10,87	2	285	1	1312,79	3	76 174
	2	12,26	1	204	2	15,43	1	021
	3	14,66	1	065 *	3	19,05	2	75 812
	4	18,02	00	75 871	4	23,63	0	550
	5	22,31	00	625	5	29,16	0	236
					6	35,61	0	74 872 *
					7	42,95	00	463
$B_1 \rightarrow A_5$	0	1368,94	2 b	73 049	1	1371,22	4	72 928 *
	1							
	2	70,43	2 v	72 970 *	2	73,52	0	806
	3	72,67	3	851	3	77,16	5	613
	4	75,88	0	681	4	81,84	0	367
	5	80,09	2	459 *	5	87,42	2	076 *
	6	85,51	3 b	176 *	6	93,90	8	741 *
$B_1 \rightarrow A_6$	0	1427,74	4	70 041				
	1				1	1430,02	2	69 929
	2	28,92	1	69 983 *	2	32,90	2 bD	789 *
	3	31,07	1	878	3	36,24	6	626 *
	4	34,19	2	726 *	4	40,95	5 ×	399 *
	5	38,05	4 ×	539 *	5	46,16	3	149
	6	43,51	2	276 *	6	52,90	1 d	68 828
					7	59,75	0	505
$B_1 \rightarrow A_7$	0	1486,76	4 rD	67 260 *				
	1				1	1489,26	3	67 147 *
	2	87,77	1	215 *	2	91,86	3	030 *
	3	89,70	2 ×	128 *	3	95,32	4 ×	66 874
	4	92,73	2 d	66 991 *	4	99,75	3	678 *
					5	1504,94	4	448 *
					6	10,85	1	188

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_1 \rightarrow A_8$	0	1544,99	5	64 725 *				
	1				1	1547,62	2 ×	64 618
	2	45,87	4	688 *	2	50,30	3	503
	3	fällt mit P_1 zusammen			3	53,67	6	364
	4	" " P_2 "			4	57,71	2	197
		usw.			5	62,61	4	63 995 *
$B_1 \rightarrow A_9$	0	1601,68	2 ×	62 434				
	1				1	1604,65	4	62 319 *
	2	02,23	4 ×	413 *	2	06,96	0	229
	3	03,81	2	352	3	09,92	2	115
	4	—	—	—	4	13,74	4	61 968 *
	5	08,56	3 ×	168 *	5	18,00	3 b D	805
					6	23,17	2	608
$B_1 \rightarrow A_{10}$	1	1655,16	1	60 417	1	1658,15	1	60 308
	2				2	60,35	0	228
	3	56,09	0 b	388	3	63,06	1	130
					4	66,34	0	012
					5	70,07	1	59 877
					6	74,56	2	717 *
					7	79,80	0	531 *
$B_2 \rightarrow A_4$	0	1288,88	0	77 587				
	1	89,29	2	562	1	1291,04	1	77 457
	2	90,66	0	480	2	93,62	1	302
	3	93,13	1	332	3	97,18	4	090
					4	1301,71	1	76 822
					5	07,19	4	500 *
					6	13,42	00 b	137
					7	20,76	00	75 714
$B_2 \rightarrow A_5$	0	1345,16	3 v	74 341 *				
	1	45,45	3	325 *	1	1347,37	4 r	74 219
	2	46,94	5 D	242 *	2	49,98	4	075
	3	49,10	3	123	3	53,56	5	73 879
	4	52,55	5	73 934 *	4	58,25	3	624
	5	—	—	—	5	—	—	—
	6	62,30	2	405				
$B_2 \rightarrow A_6$	0	1402,22	3 ×	71 316 *				
	1				1	1404,28	2	71 211
	2	03,35	0	258	2	06,94	1	076
	3	05,62	2	143	3	10,47	6	70 898 *
	4	08,60	3	70 992 *	4	14,83	1	680 *
	5	12,88	7	777 *	5	20,20	2	413 *
$B_2 \rightarrow A_7$	0	—	—	—				
	1				1	—	—	—
	2	1460,20	4 ×	68 484 *	2	1463,91	6 D	68 310 *
	3	62,11	2 ×	394 *	3	67,13	5	160 *
	4	—	—	—	4	—	—	—
	5	68,52	4	096 *	5	76,46	2	67 730
	6	72,62	3 D ×	906 *	6	82,42	0	458

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_2 \rightarrow A_8$	0	1515,20	4	65 998				
	1				1	1517,62	3	65 893
	2	15,94	3	966	2	20,11	3	785
	3	fällt mit P_1 zusammen			3	23,44	5	641
	4	„ „ P_2 „			4	27,44	2	469
		usw.			5	32,28	3	262 *
					6	37,73	4	031 *
$B_2 \rightarrow A_9$	0	1569,62	4	63 710				
	1				1	1572,19	4	63 605 *
	2	70,22	2	685	2	74,53	4	511 *
	3	71,57	4	631	3	77,52	10 b D	392 *
	4	—	—	—	4	81,31	2 ×	239 *
	5	76,54	1	435 *	5	85,70	4 r	064
$B_2 \rightarrow A_{10}$	0	—	—	—				
	1	1621,02	7 D	61 689	1	1623,61	4	61 591
	2	—	—	—	2	25,79	4	509
	3	22,10	4	648	3	28,50	4	407
	4	fällt mit P_1 zusammen			4	31,72	2	285
					5	35,34	2	149
					6	39,65	0	60 989 *
					7	44,50	3	809 *
					8	50,03	2	605 *
					9	56,09	0 b	388 *
$B_2 \rightarrow A_{11}$	1							
	2	1667,56	4	59 968	1	1670,63	1	59 858
	3				2	72,08	2	806
	0				3	74,56	2	717
	4	68,28	00	942	4	77,03	00	629
					5	79,80	0	531
$B_3 \rightarrow A_4$	0	1268,50	1	78 833				
	1	68,93	2	807	1	1270,59	2 v	78 704 *
	2	70,59	2 v	704 *	2	73,10	1	548
	3	72,83	1	565	3	76,61	3	332
	4	76,28	2 b	353 *	4	81,05	2	061
	5	80,70	2 b	082 *	5	86,47	3	77 733 *
	6	85,70	1	77 779	6	92,71	0	357
	7	91,85	00	409 *	7	1300,10	00	76 917
$B_3 \rightarrow A_5$	0	1322,90	0	75 592				
	1	23,30	3	569	1	1325,09	2	75 467
	2	24,67	0	491	2	27,62	1	323
	3	27,01	0	357	3	31,14	4	124
	4	30,27	00	173	4	35,61	0	74 872 *
	5	34,53	0	74 933	5	40,90	2 d	577 *
	6	39,94	00	630	6	47,37	4 r	219 *
					7	54,82	2	73 811

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_3 \rightarrow A_6$	0	1378,00	1	72 569				
	1				1	1380,09	2	72 459
	2	—	—	—	2	82,64	2	325
	3	81,84	0	367 *	3	86,11	3	144
	4	—	—	—	4	90,50	1	71 917
	5	88,82	0	004 *	5	—	—	—
					6	1402,22	3 ×	316 *
					7	09,84	00 ×	70 930 *
$B_3 \rightarrow A_7$	0	1432,90	6 b D	69 789 *				
	1				1	1435,14	4	69 680
	2	34,19	2	726 *	2	37,59	4 ×	561 *
	3	36,24	6	626 *	3	40,95	5 ×	399 *
	4	39,07	2 r	489 *	4	45,23	2	193
	5	—	—	—	5	50,34	2	68 949
	6	47,43	1	088 *	6	56,33	4	666 *
$B_3 \rightarrow A_8$	0	1486,76	4 Dr	67 260 *				
	1				1	1489,26	3 ×	67 147 *
	2	87,77	1	215 *	2	91,86	3	030 *
	3	89,70	2 ×	128 *	3	—	—	—
					4	—	—	—
					5	1503,91	0 ×	493
$B_3 \rightarrow A_9$	0	1539,56	3	64 954				
	1				1	1542,00	5	64 851
	2	40,24	1	925	2	44,30	3	754 *
	3	—	—	—	3	47,23	4 ×	632 *
	4	—	—	—	4	50,77	4	484 *
	5	46,82	3 ×	649 *	5	55,19	2	301
					6	60,21	—	094 *
$B_3 \rightarrow A_{10}$	0							
	1	1589,11	9 D	62 928	1	1591,48	5	62 834
	2				2	93,57	5	752
	3	90,33	5	880	3	96,21	8	648
					4	99,41	5	523
					5	1603,02	2 ×	382 *
					6	06,96	0	229 *
					7	11,76	4	044 *
$B_3 \rightarrow A_{11}$	1	1633,75	5	61 208	1	1636,48	5 v ×	61 107 *
	2				2	38,36	4 D ×	037
	0	34,19	4	192	3	40,42	5	60 960
	3				4	42,95	3	866 *
	4	35,34	2	149 *	5	45,70	3	764
	5	fällt mit P_1 zusammen			6	48,68	0	655
					7	51,77	3	541
$B_4 \rightarrow A_4$	0	1249,26	2	80 047				
	1	49,75	3	016	1	1251,26	4	79 919
	2	51,26	4	79 919*	2	53,60	6 b ×	770 *
	3	53,86	1 d	754	3	57,17	3	544
	4	—	—	—	4	61,59	2	265
	5	62,36	0	217	5	66,86	1	78 935
	6	68,50	1	78 833 *	6	73,10	1	548 *
					7	80,01	1	124
					8	88,25	0	77 625

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_4 \rightarrow A_5$	0	1301,71	1	76 822 *				
	1	02,30	2	787	1	1304,12	0	76 680
	2	03,81	0	698	2	06,43	0	544
	3	fällt mit P_2 zusammen			3	10,05	0	333
	4	" " P_3 "			4	14,66	1	065 *
					5	20,76	00	75 778
$B_4 \rightarrow A_6$	0	—	—	—				
	1	1355,73	5	73 761	1	1357,62	3 d	73 658
	2	—	—	—	2	59,99	3 ×	530
	3	59,16	3 ×	575 *	3	63,45	4 ×	343
$B_4 \rightarrow A_7$	0							
	1	1408.60	3	70 992				
	2	09,84	0 ×	930	1	1410,47	6	70 898 *
	3	11,84	0	830	2	12,88	7	777 *
	4	14,83	1	680 *	3	16,34	1	604 *
	5	19,35	2	455 *	4	20,20	2	413 *
					5	25,45	0	153
					6	31,07	1	69 878 *
					7	37,59	4 ×	561 *
$B_4 \rightarrow A_8$	0							
	1	1460,95	3 rD	68 449 *				
	2	62,11	2	394 *	1	1462,90	2 ×	68 357 *
	3	63,91	6 D	310 *	2	65,26	3	247 *
	4	—	—	—	3	68,52	4	096
	5	70,66	0	67 997	4	72,62	3 D ×	67 906 *
					5	77,12	1	699
					6	82,41	0	458
$B_4 \rightarrow A_9$	0							
	1	1511,35	4	66 166 *				
	2	12,14	1	131	1	1513,65	3	66 065
	3	fällt mit P_1 zusammen			2	15,94	3	65 966 *
					3	18,91	5	837 *
					4	22,43	1	684
					5	26,69	0	501
$B_4 \rightarrow A_{10}$	0							
	1	1559,04	1	64 142				
	2	—	—	—	1	1561,38	3	64 046
	3	—	—	—	2	63,39	1	63 964
	4	62,61	4	63 995 *	3	66,00	2 ×	857
	5	65,55	2 ×	875	4	69,62	4	710 *
					5	72,74	0	583 *
					6	76,54	1	435 *
					7	81,31	2 ×	239 *
$B_4 \rightarrow A_{11}$	0	—	—	—				
	1	1602,23	4 ×	62 413				
	2	—	—	—	1	1504,65	4	62 319
	3	03,02	2 ×	382 *	2	06,38	2 v	252
	4	—	—	—	3	08,56	3 ×	168 *
	5	fällt mit P_3 zusammen			4	11,07	2	071
					5	13,74	4	61 968 *
					6	16,72	4	854 *
					7	19,96	3	730

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_4 \rightarrow A_{12}$	1	—	—	—	1	1641,61	3	60 916 *
	2	1639,03	2 ×	61 012	2	42,95	3	866 *
	3	—	—	—	3	44,50	3	809 *
	0	39,65	0 ×	60 989	4	46,15	2	748
	4				5	47,83	4	686
	5	40,42	5	960 *	6	50,03	2	605
$B_5 \rightarrow A_5$	0	1282,12	0	77 996 *				
	1	82,79	2	955	1	1284,28	3 b	77 865
	2	fällt mit P_1 zusammen			2	86,77	1	714
	3	„ „ P_2 „			3	90,14	2	511
					4	94,44	1	253
					5	99,63	2 ×	76 945
					6	1305,68	0	588
					7	12,51	00	190
$B_5 \rightarrow A_6$	0	1333,85	5	74 971 *				
	1	34,32	2	945	1	1335,92	5	74 855 *
	2	35,61	0	872 *	2	38,44	1	714
	3	37,91	1	743	3	41,78	2	528
	4	—	—	—	4	46,01	1	294
	5	45,45	3	74 325 *	5	51,07	2	015
$B_5 \rightarrow A_7$	0	1385,51	3 b	72 176				
	1				1	1387,42	2	72 076 *
	2	—	—	—	2	89,72	1	71 957
	3	88,82	0	004	3	93,05	1	785
					4	97,47	5	588 *
					5	1402,22	3 ×	316 *
$B_5 \rightarrow A_8$	0	1436,24	6	69 626 *				
	1				1	1438,05	4 ×	69 539 *
	2	37,59	4 ×	561 *	2	40,37	3 ×	427
	3	39,07	2 r	489 *	3	43,51	2	276
					4	47,43	1	088
					5	52,14	2 Dr	68 864 *
$B_5 \rightarrow A_9$	0	1484,79	0	67 350				
	1				1	1486,76	4 Dr	67 260 *
	2	—	—	—	2	89,26	3 ×	147
	3	87,21	0	240	3	91,86	3	030
	4	89,70	2 ×	128	4	95,55	4 ×	66 865 *
					5	99,75	3	678
$B_5 \rightarrow A_{10}$	0	1530,93	3	65 320				
	1				1	1533,11	4	65 227
	2	31,40	1	300	2	35,07	3	144 *
	3	32,28	3	262 *	3	37,73	4	031
					4	40,83	1	64 900
					5	44,30	3	754 *

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_5 \rightarrow A_{11}$	1	1572,19	4	63 605*	1	1574,53	4	63 511*
	0	72,74	0	583*	2	76,54	1	435
	2				3	78,72	1	343
					4	81,31	2 ×	239*
					5	84,10	3	127*
					6	87,59	1	62 989
$B_5 \rightarrow A_{12}$	2	1607,71	3 ×	62 200				
	1	08,03	3 ×	188	1	1610,44	3	62 095
	3				2	11,76	4	044
	0	08,56	3 ×	168*	3	13,29	3	61 985
	4				4	14,95	3	920
	5	09,16	4	144	5	16,72	4	854
$B_6 \rightarrow A_5$	0	1263,76	0	79 129				
	1	64,21	2	101	1	1265,66	2	79 010*
	2	fällt mit P_1 zusammen			2	68,04	1	78 862
	3	„ „ P_2 „			3	71,36	2 v	656*
					4	75,65	0 bd	391
$B_6 \rightarrow A_6$		nicht vorhanden						
$B_6 \rightarrow A_7$	1	1364,08	1 ×	73 309	1	1365,86	3 ×	73 214
	2	65,47	0 ×	235	2	68,02	2	098
	3	67,46	3	128	3	71,22	4	72 928*
	4	70,43	2 v	72 970*	4	75,23	0	715
	5	74,24	1 D	767	5	80,09	2	459
$B_6 \rightarrow A_8$	0	1412,88	7	70 777*				
	1				1	1414,83	1	70 680*
	2	—	—	—	2	—	—	—
	3	16,34	1	604*	3	20,20	2	413*
	4	19,35	2	455*	4	—	—	—
	5	23,02	00	273	5	28,92	1	69 983*
$B_6 \rightarrow A_9$	0	1460,20	4 ×	68 484*				
	1				1	1462,11	2	68 394*
	2	60,95	3 rD	449*	2	—	—	—
	3	62,90	2 ×	357*	3	67,13	5	160*
	4	65,26	3	247*	4	70,66	0	67 997*
					5	74,76	1 ×	808
$B_6 \rightarrow A_{10}$	0	1504,34	0	66 474				
	1				1	1506,65	1	66 372
	2	04,94	4	448*	2	08,37	0 bd	297
	3	fällt mit P_1 zusammen			3	11,35	4 ×	166*
$B_6 \rightarrow A_{11}$	0							
	1	1544,99	5 ×	64 725*	1	1546,82	3 ×	64 649*
	2				2	48,53	2	577
	3	45,87	4	688	3	50,77	4 ×	484*
	4	47,23	4 ×	632*	4	53,20	0	383
					5	56,02	1	267

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_6 \rightarrow A_{12}$	1	1578,72	1 ×	63 343				
	2				1	1580,89	2 ×	63 254
	0	79,33	2 ×	322*	2	82,54	2	190*
	3				3	84,10	3	127*
	4	—	—	—	4	85,70	4 r	064*
	5	80,12	2 ×	289*	5	87,59	1	62 989
$B_7 \rightarrow A_5$	0	1246,24	2 d	80 241*				
	1	46,69	2	212	1	1248,01	2 d	80 128
	2	48,34	0	106	2	50,42	1	79 973
	3	50,87	2 d	79 944	3	53,60	6 bd	770*
	4	53,86	1 d ×	754	4	57,84	1	502*
	5	58,26	1	475*	5	62,84	0	187
$B_7 \rightarrow A_6$	1	1295,27	1	77 204*	1	1296,75	1	77 116
	2	fällt mit P_1 zusammen			2	99,05	0 b	76 979
	3	„ „ P_2 „			3	02,30	2	787*
		usw.			4	06,43	0	544*
					5	11,37	0	256
$B_7 \rightarrow A_7$	0	1343,28	0	74 445				
	1	43,66	2	424	1	1345,16	3 v ×	74 341*
	2	45,16	3 v ×	341*	2	47,37	4 r	219*
	3	46,94	5 D	242*	3	50,68	3 D	037
	4	—	—	—				
	5	54,15	0	73 847				
$B_7 \rightarrow A_8$	0	1391,0	1	71 891				
					1	1393,05	1	71 785
					2	95,15	3	677*
$B_7 \rightarrow A_9$		—	—	—	1	1438,57	0	69 513
	2	1438,07	4 ×	69 539*	2	40,95	5 ×	399*
					3	43,51	2	276*
$B_7 \rightarrow A_{10}$	0	1479,71	3 vd	67 581				
	1				1	1481,68	2	67 491
	2	80,35	0 d	552	2	83,79	3 bd	395
	3	fällt mit P_1 zusammen			3	86,16	2	288
					4	89,26	3 ×	147*
$B_7 \rightarrow A_{11}$	0	1518,91	5	65 837*				
	1				1	—	—	—
	3	20,11	3	785*	2	1522,43	1	65 684*
$B_7 \rightarrow A_{12}$	0							
	1	1551,79	1 r	64 442	1	1553,67	6	64 364*
	2				2	55,19	2	301*
	3				3	56,71	1	238
	4	53,20	0	383*	4	58,38	0	169
					5	60,24	d	094

Bande	j	λ	I	ν	Band	j	λ	I	ν
$B_8 \to A_6$	$R0$	1277,01	0 ×	78 308	$B_9 \to A_6$	$R1$	1260,45	2 d	79 337
	$R1$	77,37	0 d	286		$R2$	61,84	4 ×	250*
	$R2$	fällt mit P_1 zusammen usw.				$P1$			
						$R3$	64,21	2 v	101*
	$P1$	78,74	3	202*		$P2$			
	$P2$	81,05	2	061*		$P3$	67,14	1	78 918
	$P3$	84,28	3 b	77 865*					
	$P4$	88,25	0	625	$B_9 \to A_7$	$R1$	1306,43	0	76 544*
	$P5$	93,13	1	332*		$P2$	09,72	0 0	352
	$P6$	98,84	0	76 992		$P3$	12,79	3 r	174*
$B_8 \to A_7$	$R1$	1324,67	0	75 491*					
	$R3$	27,62	1	323*	$B_9 \to A_8$	$R0$	1350,82	3 D	74 029
	$P2$	27,98	1	302		$R1$	51,07	3	015*
	$P3$	31,14	4	124*		$R2$	52,17	0	73 955
$B_8 \to A_8$	$R0$	1370,43	2 v	72 970*		$P1$	52,55	5	934*
	$R1$					$R3$	54,15	0	847
	$P1$	72,93	2	885		$P2$	54,82	2	811*
	$R3$	73,52	0	806*		$P3$	57,62	3 d	658*
	$P2$	74,24	1 D	767*					
	$P3$	77,16	5	613*	$B_9 \to A_9$	$R0$	1393,90	8	71 741*
$B_8 \to A_9$	nicht vorhanden					$R2$	95,15	3	677*
						$P2$	97,86	1 d	538
$B_8 \to A_{10}$	$R0$	1456,33	4	68 666*					
	$R1$				$B_9 \to A_{10}$	$R0$	1434,19	2	69 726*
	$P1$	58,23	3	576*		$P1$	36,24	6	626*
	$P2$	60,20	4 ×	484*		$P2$	38,05	4	539*
	$P3$	62,63	2 ×	370		$P3$	40,37	3	427*
$B_8 \to A_{11}$	$R0$	1494,03	2	66 933					
	$R1$				$B_9 \to A_{11}$	$R0$	1471,03	1 ×	67 980
	$R3$	95,32	4 ×	874*		$R1$			
	$P2$	97,54	0	776		$P1$	72,62	3 Dd	906*
	$P3$	99,75	3	678*		$P2$	74,31	1	828
	$P4$	1502,13	1 ×	572		$P3$	76,46	2	730*
$B_8 \to A_{12}$	$R1$	1526,04	0	65 529					
	$R2$				$B_9 \to A_{12}$	$R0$	1502,13	1 ×	66 572
	$R0$	26,69	0	501		$R1$			
	$R4$					$R3$	02,46	1 ×	557
	$P2$	29,53	2 d	380*		$P2$	04,94	4	448*
	$P3$	30,93	3	320*		$P3$	06,65	1	372
	$P4$	32,28	3	262*					

höheren B-Zuständen. Ihre Zahl ist aber zu gering, als daß man hoffen könnte, diese Banden einigermaßen vollständig aufzufinden, und deshalb haben wir keinen weiteren Versuch gemacht, sie in Banden einzuordnen. Es ergab sich aber keinerlei Anzeichen dafür, daß außer B noch ein anderer Elektronenzustand vorhanden wäre, der Banden in dieser Gegend geben könnte.

Tabelle 2 enthält die Einordnung der in Tabelle 1 bei Dieke und Hopfield gegebenen Linien des Absorptionsspektrums in Banden. Es

Tabelle 2. Die Absorptionsbanden.

Bande	R-Zweig				P-Zweig			
	j	λ	I	ν	j	λ	I	ν
$B_9 \leftarrow A_0$	0	991,25	3	100 883				
	1	91,86	3	821	1	992,60	3	100 746
	2	—	—	—				
	3	95,84	—	418				
$B_8 \leftarrow A_0$	0	1001,65	2	99 835				
	1	02,29	2	772	1	1003,21	2	99 680
	2	03,90	2	611	2	05,20	1	483
	3	06,29	1	375				
$B_7 \leftarrow A_0$	0	1012,77	3	98 739				
	1	13,40	3	677	1	1014,21	3	98 599
	2	14,80	3	541	2	16,32	1	395
	3	17,28	1	301	3	19,34	0	103
	4	20,54	0	97 987				
$B_6 \leftarrow A_0$	0	1024,43	1	97 615				
	1	24,91	2	570	1	1025,67	2	97 497
	2	26,36	1	431	2	27,89	1	287
	3	28,87	1	194				
$B_5 \leftarrow A_0$	0	1036,56	4	96 473				
	1	36,98	4	434	1	1038,13	4	96 327
	2	38,52	4	291	2	40,21	0	134
	3	41,04	0	058	3	43,44	0	95 837
$B_4 \leftarrow A_0$	0	1049,45	2	95 288				
	1	49,90	2	248	1	1051,22	4	95 128
	2	—	—	—	2	53,18	00	94 950
	3	53,95	0	881	3	56,33	00	668
$B_3 \leftarrow A_0$	0	1063,29	5 D	94 048				
	1				1	1064,74	5	93 919
	2	—	—	—	2	66,95	0	752
	3	67,49	0	93 678	3	70,14	0	446
$B_2 \leftarrow A_0$	0	1077,16	4 ×	92 837				
	1	77,80	4 ×	782	1	1079,07	4	92 672
$B_1 \leftarrow A_0$	0	1092,23	3 ×	91 556				
	1	92,70	3 ×	517	1	1094,16	3	91 395
					2	96,57	2	194
					3	99,84	2	90 922
$B_0 \leftarrow A_0$	0	1108,17	0 ×	90 239				
	1	08,68	2 ×	197	1	1110,09	2	90 083
					2	12,57	2	89 882
					3	15,72	2 br	628

muß noch einmal daran erinnert werden, daß die Messungen der Absorptionslinien viel ungenauer sind, als die der Emissionslinien, vor allem, weil der kontinuierliche Hintergrund von einer großen Zahl von Emissionslinien überlagert ist.

Die Tabelle 3 gibt Kombinationsbeziehungen, die die Richtigkeit der Einordnung beweisen. Die Differenzen entsprechender Linien von Banden, die denselben Anfangszustand haben, sind eingetragen. In diesen Differenzen fällt der Anfangszustand vollkommen heraus und man erhält, wenn A_n und A_{n+1} die Endzustände der Banden sind*,

$$P(j) - P(j) = A_{n+1}(j) - A_n(j).$$

Tabelle 3.

		B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7
$A_4 - A_3$	1	3464	3466	—	—	—	—	—	—
	2	3453	3454	—	—	—	—	—	—
	3	3438	3438	—	—	—	—	—	—
	4	3414	3413	—	—	—	—	—	—
	5	3335	3385	—	—	—	—	—	—
	6	3361	3355	—	—	—	—	—	—
	7	—	3316	—	—	—	—	—	—
$A_5 - A_4$	1	3235	3246	3238	3237	3239	—	—	—
	2	3225	3215	3227	3225	3232	—	—	—
	3	3210	3199	3211	3208	3211	—	—	—
	4	3187	3183	3198	3189	3200	—	—	—
	5	3157	3160	—	3156	3157	—	—	—
	6	3120	3131	—	3138	—	—	—	—
$A_6 - A_5$	1	3012	2999	3008	3008	3022	3010	—	3012
	2	2995	3017	2999	2998	3014	3000	—	2994
	3	2978	2987	2981	2980	2990	2983	—	2983
	4	2959	2968	2964	2955	—	2959	—	2958
	5	2931	2927	—	—	2930	—	—	2931
	6	2903	2913	—	2903	—	—	—	—
	7	2880	—	—	2881	—	—	—	—
$A_7 - A_6$	1	2771	2782	—	2779	2760	2779	—	2775
	2	2772	2759	2766	2764	2753	2757	—	2760
	3	2752	2752	2738	2745	2739	2743	—	2750
	4	2716	2721	—	2724	—	—	—	—
	5	2702	2701	—	—	—	2699	—	—
	6	—	2640	—	2650	—	—	—	—
$A_8 - A_7$	1	2548	2529	—	2533	2541	2537	2534	2556
	2	2522	2527	2535	2531	2530	2530	—	2542
	3	2494	2510	2519	—	2508	2509	2515	—
	4	2500	2481	—	—	2507	2500	—	—
	5	2438	2451	2468	2456	2454	2452	2476	—
	6	—	—	2427	—	2420	—	—	—

* Dasselbe gilt natürlich auch für die R-Linien und entsprechendes für Banden mit demselben Endzustand. Wir haben aber, um Platz zu sparen, diese Differenzen nicht aufgeführt, zumal Tabelle 4 und 5 damit äquivalent sind.

		B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7
$A_9 - A_8$	1	2277	2299	2288	2296	2292	2279	2286	2278
	2	2274	2274	2274	2276	2281	2280	—	—
	3	2256	2249	2249	—	2259	2246	2253	—
	4	—	2229	2230	—	2222	2223	—	—
	5	2207	2190	2198	2192	2198	2186	2175	—
$A_{10} - A_9$	1	—	2011	2014	2017	2019	2033	2020	2022
	2	—	2001	2002	2002	2002	2003	—	2004
	3	—	1985	1985	1984	1980	1999	1994	1988
	4	—	1956	1954	1961	1974	1965	—	—
	5	—	1928	1915	1919	1918	—	—	—
$A_{11} - A_{10}$	1	—	—	1733	1727	1727	1716	1733	—
	2	—	—	1701	1715	1712	1709	1720	1711
	3	—	—	1690	1688	1689	1688	1682	—
	4	—	—	1656	1657	1639	1661	—	—
	5	—	—	1618	1618	1615	1627	—	—
	6	—	—	—	1574	1581	—	—	—
	7	—	—	—	1503	1509	—	—	—
$A_{12} - A_{11}$	1	—	—	—	—	1403	1416	1395	—
	2	—	—	—	—	1386	1391	1387	1383
	3	—	—	—	—	1359	1358	1357	—
	4	—	—	—	—	1323	1319	1319	—
	5	—	—	—	—	1382	1373	1378	—

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Differenzen, von denen man erwarten muß, daß sie denselben Wert haben, auch in der Tat innerhalb der Grenzen der Messungsfehler gleich sind. Die verhältnismäßig großen Abweichungen für manche Linien lassen sich immer auf Überlagerungen oder anderswie schlechte Linien zurückführen. Die Genauigkeit selbst für einwandfreie Linien ist bei ungefähr 1400 Å.-E. nicht viel größer als fünf Frequenzeinheiten, so daß man selbst bei verhältnismäßig guten Linien Abweichungen bis zu zehn Frequenzeinheiten in den Differenzen erwarten kann. Sind die Linien unaufgelöste Dubletts oder aus einem anderen Grunde schlecht zu messen, so kann die Abweichung noch bedeutend größer werden. Zieht man dies in Betracht und berücksichtigt, daß alle berechneten Linien der Banden auch anwesend sind, so sieht man, daß die Übereinstimmung der Werte in Tabelle 3 nicht auf Zufall beruhen kann, so daß man an der Realität der in Tabelle 1 angegebenen Banden kaum noch zweifeln kann.

Die Rotationsstruktur der Banden. In der Tabelle 4 sind die Differenzen $R(j) - P(j)$ aufgeführt, und in Tabelle 5 die Differenzen $R(j-1) - P(j+1)$. Schreibt man die Linien

$$\left.\begin{aligned} R(j) &= B(j+1) - A(j), \\ P(j) &= B(j-1) - A(j), \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

nimmt man also mit Kemble und Guillemin an, daß die Banden nur aus einem P- und R-Zweig bestehen, so wird

$$R(j) - P(j) = B(j+1) - B(j-1) \tag{2}$$

und

$$R(j-1) - P(j+1) = A(j+1) - A(j-1). \tag{3}$$

Die Differenzen $R(j) - P(j)$ müssen also für alle Banden mit demselben Anfangszustand identisch sein, und sie sind in der Tabelle so angeordnet, daß dies hervortritt. Man sieht, daß, obwohl wegen der oben erwähnten Umstände die Abweichungen beträchtlich sind, sie doch alle durch die Messungsfehler und überlagerte Linien erklärt werden können. Systematische Abweichungen kommen nicht vor. Dasselbe gilt für die Differenzen in Tabelle 5, die für alle Banden mit demselben Endzustande identisch sein müssen. Hieraus folgt, daß mit der Genauigkeit unserer Messungen der Ansatz (1) richtig sein muß.

Wegen des kleinen Trägheitsmomentes enthält jeder Zweig nur verhältnismäßig wenige Linien. Wasserstoff muß ein Termsystem haben, dessen Eigenfunktionen in den Kernen symmetrisch sind, und ein anderes, das antisymmetrisch ist. Wegen der Anwesenheit eines Kernmoments müssen beide vorkommen, können aber nicht miteinander kombinieren*. Da das antisymmetrische System ein dreimal so großes statistisches Gewicht hat wie das symmetrische, muß man abwechselnd starke und schwache Linien erwarten. Dieser Intensitätswechsel tritt auch in den sichtbaren Wasserstoffbanden auf. Bei den $B - A$-Banden ist er überall deutlich zu sehen. Sowohl im R- als im P-Zweige wechseln starke und schwache Linien ab, und zwar haben die starken Linien ungerade Werte von j.

Berechnung der Konstanten. Die Rotationsenergie eines Molekülterms, wobei der Bahnimpuls der Elektronen Null ist, kann angenähert geschrieben werden**

$$Bj(j+1) - \beta(j+\tfrac{1}{2})^4, \tag{4}$$

worin $B = \dfrac{h}{8\pi^2 I}$*** (I = effektives Trägheitsmoment), j der Kerndrehimpuls und β eine Konstante ist, in welcher die Deformation des Mole-

* D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. **115**, 483, 1927. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

** A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; E. Fues, Ann. d. Phys. (4) **80**, 367, 1926.

*** Daß wir für die Konstante $B = \dfrac{h}{8\pi^2 I}$ und zur Bezeichnung des Elektronenzustandes B denselben Buchstaben gebraucht haben, dürfte kaum Anlaß zu Verwechslungen geben können.

küls durch die Zentrifugalkräfte zum Ausdruck kommt. Diese Formel gilt auch noch, wenn ein Elektronenbahnimpuls vorhanden ist, aber die Kopplung an die Kernverbindungslinie so fest ist, daß die Wechselwirkung mit der Rotation noch nicht merkbar ist.

Tabelle 4. $R(j) - P(j)$.

		A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_{11}	A_{12}
B_0	1	117	116	121	118	111	103	95	—	—	—
	2	196	192	198	182	181	202	191	—	—	—
	3	266	267	270	266	279	258	291	—	—	—
	4	340	335	344	353	332	359	351	—	—	—
	5	414	407	411	401	414	421	417	—	—	—
	6	473	—	475	—	—	—	—	—	—	—
	7	533	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B_1	1	114	111	121	112	113	107	115	109	—	—
	2	185	183	164	194	185	183	184	189	—	—
	3	252	253	238	252	254	268	237	258	—	—
	4	327	321	314	327	313	306	—	—	—	—
	5	389	389	383	390	—	—	363	—	—	—
	6	429	—	435	448	—	—	—	—	—	—
B_2	1	—	105	106	105	—	105	105	98	110	—
	2	—	178	167	182	174	181	174	180	162	—
	3	—	242	244	245	234	252	239	241	251	—
	4	—	—	310	312	—	316	—	306	313	—
	5	—	—	—	364	366	379	371	360	—	—
	6	—	—	—	—	448	438	—	—	—	—
B_3	1	—	103	102	110	109	113	103	94	101	—
	2	—	156	168	—	165	185	171	176	171	—
	3	—	233	233	223	227	—	—	232	232	—
	4	—	292	301	—	296	—	—	311	283	—
	5	—	349	356	—	—	—	348	—	343	—
	6	—	422	411	—	422	—	—	—	—	—
	7	—	492	—	—	—	—	—	—	—	—
B_4	1	—	97	107	103	94	92	101	96	94	96
	2	—	149	154	—	153	147	165	—	161	146
	3	—	210	211	232	226	214	228	—	214	203
	4	—	—	268	—	267	—	—	285	—	—
	5	—	—	—	—	302	298	—	292	284	274
B_5	1	—	—	90	90	100	87	90	93	94	93
	2	—	—	151	158	—	134	—	156	148	156
	3	—	—	203	215	216	213	210	231	—	203
	4	—	—	258	—	—	—	263	—	—	248
	5	—	—	308	310	—	—	—	—	—	290
B_6	1	—	—	91	—	95	97	90	102	78	89
	2	—	—	148	—	137	—	—	151	148	163
	3	—	—	206	—	200	191	197	206	203	195
	4	—	—	265	—	255	—	250	—	249	—
	5	—	—	—	—	308	290	—	—	—	300

Tabelle 5. $R(j-1)-P(j+1)$.

		B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9
A_3	1	303	295	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	500	504	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	697	697	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	883	881	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	1060	1063	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	1233	1231	—	—	—	—	—	—	—	—
	7	1388	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A_4	1	286	286	285	285	277	—	—	—	—	—
	2	473	473	472	475	472	—	—	—	—	—
	3	554	654	658	643	654	—	—	—	—	—
	4	831	829	832	832	819	—	—	—	—	—
	5	1002	999	—	996	—	—	—	—	—	—
	6	—	1162	—	1165	—	—	—	—	—	—
A_5	1	262	243	266	269	278	282	267	268	—	—
	2	453	436	446	445	454	444	445	442	—	—
	3	622	603	618	619	633	612	619	604	—	—
	4	781	775	—	780	765	769	780	757	—	—
	5	944	940	—	954	—	923	—	—	—	—
A_6	1	242	252	240	244	—	257	—	—	247	—
	2	416	415	418	425	418	417	—	417	421	419
	3	570	584	578	—	—	578	—	572	577	—
	4	730	729	730	—	—	728	—	723	729	—
	5	897	898	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	1032	1034	—	(1074)	—	—	—	—	—	—
A_7	1	236	230	—	228	215	219	—	236	—	—
	2	390	386	—	390	388	391	381	387	367	370
	3	512	537	—	533	517	—	520	—	—	—
	4	693	680	664	677	677	688	669	—	—	—
	5	—	803	—	823	802	—	—	—	—	—
A_8	1	202	222	213	230	202	199	—	214	203	218
	2	328	361	357	—	353	350	364	—	357	357
	3	512	491	497	—	488	473	—	—	—	—
	4	616	623	631	635	611	625	621	—	—	—
	5	—	—	754	—	—	—	—	—	—	—
A_9	1	191	205	199	200	200	203	—	—	—	205
	2	298	319	318	322	329	320	324	—	—	—
	3	—	445	446	441	447	—	452	—	—	—
	4	—	547	567	—	564	562	549	—	—	—
A_{10}	1	—	—	180	176	178	176	177	186	182	187
	2	—	287	282	280	285	289	308	293	296	—
	3	—	405	405	405	—	400	—	405	—	—
	4	—	511	499	498	—	508	—	—	—	—
A_{11}	1	—	—	162	155	161	170	148	153	157	152
	2	—	—	251	248	245	262	261	—	255	250
	3	—	—	339	342	342	344	342	—	—	—
	4	—	—	437	428	414	—	421	—	—	—
A_{12}	1	—	—	—	—	123	124	132	141	121	124
	2	—	—	—	—	203	203	217	204	209	200
	3	—	—	—	—	264	280	279	273	267	—
	4	—	—	—	—	326	334	333	348	—	—

Aus den in der Tabelle 4 angegebenen Termdifferenzen wurden nun die Konstanten unter Zugrundelegung der obigen Formel berechnet. Dabei wurden die Mittelwerte einer Horizontalreihe benutzt, aber zu stark abweichende Werte, die wahrscheinlich von schlechten Linien herrühren, bei der Mittelwertbildung ausgeschlossen. Die Werte der Konstanten, die man so findet, zeigen eine gute innere Übereinstimmung, wodurch das angewandte Verfahren gerechtfertigt wird. Man erhält

Tabelle 6. Konstanten der B-Terme.

Term	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6
B . . .	19,7	18,8	17,9	17,1	16,0	15,4	14,6
$\beta \cdot 10^2$.	1,7	1,8	1,6	1,0	2,7	2,2	2,4

Die B-Werte sollen linear mit der Oszillationsquantenzahl n abnehmen. Fig. 1 zeigt, daß dies für unsere Werte in der Tat innerhalb der Grenzen der Meßfehler der Fall ist. Die Spärlichkeit der Daten für die höheren B-Zustände machte eine Berechnung der Konstanten für diese Zustände zu unsicher, weshalb wir darauf verzichtet haben.

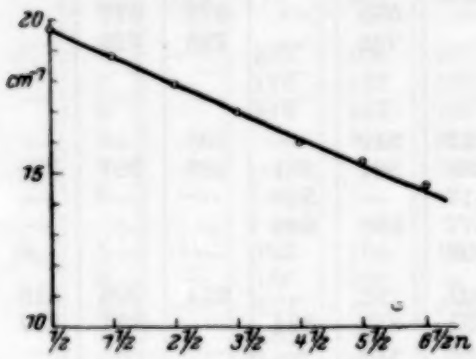


Fig. 1.

Kratzer berechnete, daß B, β und die Kernschwingungsfrequenz ω durch die Beziehung

$$\beta = \frac{4B^3}{\omega^2} \qquad (5)$$

miteinander verknüpft sind. Dies sollte für $\sigma\Sigma$-Zustände* gelten, während man die Gültigkeit der Beziehung im allgemeinen nicht mehr erwarten kann, falls ein Elektronenbahnimpuls vorhanden ist. Wie weiter unten begründet wird, halten wir es für wahrscheinlich, daß der B-Zustand ein $\pi\Sigma$-Zustand ist, daß also die Gültigkeit der Kratzerschen Beziehung nicht ohne weiteres erwartet werden kann. Deshalb darf man z. B. nicht β mit Hilfe von (5) aus B und ω und mit diesem Werte dann weiter einen genaueren Wert für B berechnen. Ein solches Verfahren würde bei der Gültigkeit der Beziehung (5) bedeutend genauer sein, weil eine direkte

* Der kleine griechische Buchstabe gibt den Elektronenbahnimpuls an (0 für σ, 1 für π, 2 für δ usw.), während der darauffolgende große griechische Buchstabe die Größe der Projektion dieses Bahnimpulses auf die Kernverbindungslinie anzeigt.

Berechnung von β aus den Rotationstermen einer Bande immer nur sehr ungenau sein kann, kann aber natürlich, wenn die Kratzersche Beziehung nicht gilt, zu systematischen Fehlern in B führen. Man muß aber erwarten, daß die Abweichung der aus den Banden berechneten Werte von β von dem theoretischen nicht groß ist*.

Für unseren Fall ist $\frac{4B^3}{\omega^2} = 1{,}65 \cdot 10^{-2}$ und dieser Wert stimmt befriedigend mit den Werten von β der Tabelle 6 überein. Auch stimmen die Werte der Tabelle 6 unter sich besser überein, als nach der Genauigkeit unserer Messungen zu erwarten war.

Mit Hilfe der Konstanten von Tabelle 6 und Horis Werten für die A-Zustände wurden nun auf die gewöhnliche Weise die Nullinien der Banden berechnet. Dabei zeigten sich kleine systematische Abweichungen von der Rotationsquantenzahl, was darauf hinweist, daß entweder die Formel (4) zur Darstellung der Rotationsniveaus der B-Zustände nicht ausreicht oder daß Horis A-Konstanten nicht zureichend sind. Für eine genauere Untersuchung dieses Punktes sind aber bessere Messungen erwünscht, und da, wie uns Professor Birge mitteilt**, die Banden in Berkeley mit bedeutend größerer Dispersion photographiert sind, haben wir darauf verzichtet.

Tabelle 7 gibt die Nullinien der untersuchten Banden. Die kleingedruckten Zahlen sind die Differenzen zwischen aufeinanderfolgenden Nullinien einer horizontalen oder vertikalen Reihe. Die Nullinien der Banden mit $n' \geqq 7$ mußten aus zu spärlichem Material berechnet werden. Sie sind deshalb in der Tabelle weggelassen.

---

* Für den A-Zustand sollte die theoretische Beziehung gelten. Hori fand dagegen β-Werte, die stark von den theoretischen Werten abweichen und in einigen Fällen sogar negativ werden. Wir haben die Konstanten der A-Terme neu berechnet und finden Werte, die bedeutend dichter bei den theoretisch zu erwartenden Werten liegen. Insbesondere sind die negativen Werte alle verschwunden. Die Abweichungen sind aber noch zu groß, als daß sie durch zufällige Messungsfehler erklärt werden können. Wir vermögen keinen Grund hierfür anzugeben, halten es aber nicht für unmöglich, daß die Abweichungen trotzdem noch von der Ungenauigkeit der Messungen herrühren.

** Diese Nachricht erreichte uns erst, als die vorliegende Arbeit schon beendet war. Wir haben darauf die Untersuchung von Einzelheiten, die mit den vorliegenden Messungen wohl möglich, aber mit Aufnahmen größerer Dispersion viel bequemer und sicherer ist, eingestellt. Auch haben wir darauf verzichtet, das sehr linienreiche Gebiet um 1250 Å.-E., das in der Hauptsache $C - A$-Banden enthält und das auf unseren Platten nur sehr unvollkommen aufgelöst ist, zu analysieren (siehe H. H. Hyman und R. T. Birge, Nature **123**, 277, 1929).

Tabelle 7. Nullinien der

	A_3		A_4		A_5		A_6		A_7
B_0 . . .	78 421	3470	74 951	3243	71 708	3017	68 691	2784	65 907
	1324		1323		1320		1319		1318
B_1 . . .	79 745	3471	76 274	3246	73 028	3018	70 010	2785	67 225
	1286		1280		1280		1282		1282
B_2 . . .	81 031	3477	77 554	3246	74 308	3016	71 292	2785	68 507
	1252		1250		1253		1253		1255
B_3 . . .	82 283	3479	78 804	3243	75 561	3016	72 545	2783	69 762
			1219		1215		1209		1216
B_4 . . .			80 023	3247	76 776	3012	73 754	2776	70 978
					1182		1189		1180
B_5 . . .					77 958	3015	74 943	2785	72 158
					1152				1148
B_6 . . .					79 110		—		73 306

Die Schwingungsenergie des rotationslosen Moleküls im B-Zustande wird durch die Formel

$$\frac{E_0}{h} = 1352\,n - 16{,}9\,n^2$$

dargestellt. ($n = \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}$ usw.) Die Elektronenfrequenz (Nullinie der Bande $B_0 \rightarrow A_0$) ist 90 189 cm^{-1}.

Die Interpretation der Banden. Aus der Art, wie der B-Zustand mit dem A-Zustande kombiniert, folgt, wie auch Birge* und Kemble und Guillemin annehmen, daß er ein Σ-Term sein muß. Allen Σ-Termen ist gemeinschaftlich, daß die Projektion des Elektronenbahnimpulses auf die Kernverbindungslinie Null ist, und daß sie dadurch bei wachsender Rotation einfach bleiben. Sie haben aber verschiedene Eigenschaften, je nachdem die Größe des Bahnimpulses selbst Null ($\sigma\,\Sigma$-Terme), Eins ($\pi\,\Sigma$-Terme), Zwei ($\delta\,\Sigma$-Terme) usw. ist**. Bei $\sigma\,\Sigma$-Termen müssen die j-Werte für die in den Kernen antisymmetrischen Zustände ungerade sein. Wir haben ein derartiges Verhalten bei den A-Zuständen, wodurch ihre Interpretation als $\sigma\,\Sigma$-Zustände bestätigt wird. Die C-Zustände sind, wie Kemble und Guillemin hervorheben, Π-Zustände, und zwar müssen es $\pi\,\Pi$-Zustände sein. Sie verhalten sich in der Tat, was Kom-

* R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. 14, 12, 1928.

** Genaueres findet man über diese Fragen bei G. H. Dieke, ZS. f. Phys. im Erscheinen begriffen, wo auch weitere Literatur angegeben ist.

Banden des $B - A$-Systems.

	A_8		A_9		A_{10}		A_{11}		A_{12}
2547	63 360	2290	61 070						
	1322		1317						
2543	64 682	2295	62 387	2021	60 366				
	1282		1283		1279				
2543	65 964	2294	63 670	2025	61 645	1736	59 909		
	1257		1249		1249		1249		
2541	67 221	2302	64 919	2025	62 894	1736	61 158		
	1207		1216		1213		1215		
2550	68 428	2293	66 135	2028	64 107	1734	62 373	1416	60 957
	1184		1184		1185		1186		1186
2546	69 612	2283	67 329	2037	65 292	1733	63 559	1416	62 143
	1144		1134		1149		1148		1153
2550	70 756	2293	68 463	2022	66 441	1734	64 707	1411	63 296

binationsmöglichkeiten, Aufspaltung, j-Werte anbetrifft, genau wie man es von $\pi\,\Pi$-Termen erwarten muß.

Für die B-Zustände bleiben nur sehr wenige Möglichkeiten übrig, wenn man von einigen sehr unwahrscheinlichen absieht. Terme, die von σ- und δ-Elektronen herrühren, liefern „ungerade" Terme und können nicht mit den ungeraden $\sigma\,\Sigma$-Termen kombinieren. Ein π-Elektron kann drei Terme liefern. Die beiden $\pi\,\Pi$-Terme haben wir schon zur Erklärung des C-Zustandes gebraucht. Es bleibt noch ein $\pi\,\Sigma$-Term übrig, und es liegt nahe, anzunehmen, daß dieser mit dem B-Zustande identisch ist.

Der B-Zustand hat alle hierfür verlangten Eigenschaften. Für einen $\pi\,\Sigma$-Zustand müssen die j-Werte der in den Kernen antisymmetrischen Rotationsterme gerade sein, im Gegensatz zu den $\sigma\,\Sigma$-Termen, wo sie ungerade sind. Die starken Linien der Banden, die von der antisymmetrischen Molekülart herrühren, stammen alle von j-Übergängen gerade → ungerade, was also für die Interpretation des B-Zustandes als $\pi\,\Sigma$-Zustand spricht. Weiter unterscheidet sich ein $\pi\,\Sigma$-Term von einem $\sigma\,\Sigma$-Term dadurch, daß für größere Werte der Rotationsquantenzahl die Energie nicht mehr durch den einfachen Ausdruck (5) dargestellt werden kann, sondern durch einen in j irrationalen Ausdruck. Bei nicht zu großen Werten der Rotationsquantenzahl, wo die Änderung der Kopplungsverhältnisse noch ziemlich klein ist, kommt die Abweichung von der Formel in der von den Bandenspektroskopikern im allgemeinen an-

gewandten Art der Konstantenberechnung oft durch einen in j linearen Term zum Ausdruck, der aber ohne physikalische Bedeutung ist. Auch die Konstanten B und β, die man so ausrechnet, haben nicht die theoretische Bedeutung, die sie bei einem $\sigma\,\Sigma$- oder $\pi\,\Pi_a$-Term haben. Unsere Messungen sind zu ungenau, um diesen Punkt bei den B-Zuständen zu prüfen.

Weiter muß man erwarten, daß der $\pi\,\Sigma$-Term tiefer als die $\pi\,\Pi$-Terme liegt, und zwar ist der Unterschied 8892 cm^{-1} von derselben Größenordnung, wie bei den entsprechenden Termen des Heliummoleküls. Daraus, daß das Valenzelektron stark an der Bindung der Kerne beteiligt ist, ist es zu verstehen, daß Kernabstand und Kernschwingungsfrequenz für die $\pi\,\Pi$- und $\pi\,\Sigma$-Zustände so verschieden sind.

Mit der Annahme, daß sowohl der B- als auch der C-Zustand von einem 2π-Elektron herrühren, ist auch die bei Dieke und Hopfield erwähnte Tatsache im Einklang, daß bei adiabatischer Trennung der beiden Kerne das Molekül in beiden Zuständen in ein normales und ein angeregtes Atom in einem zweiquantigen Zustand zu zerfallen scheint.

Anmerkung bei der Korrektur. Richardson* hat im Sichtbaren eine Reihe von Banden gefunden, deren Endzustand der B-Zustand ist. Ein Vergleich von Richardsons Resultaten mit denen der vorliegenden Abhandlung zeigt deutlich, daß an der Identität des Endzustandes von Richardsons Banden mit dem Anfangszustand unserer Banden kaum noch ein Zweifel bestehen kann. Zugleich wird durch die Übereinstimmung sowohl Richardsons wie unsere Einordnung gesichert.

Durch Richardsons Banden wird das sichtbare Viellinienspektrum mit dem Grundzustand des Wasserstoffmoleküls verknüpft. Da die Genauigkeit der Wellenzahlen im Sichtbaren ungefähr 150 mal größer ist als die unserer Messungen, sind die Konstanten, die Richardson für den B-Zustand berechnet, entsprechend genauer als die in dieser Arbeit gegebenen Werte.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

* O. W. Richardson und P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 54, 1929.

Röntgenographische Untersuchung der Struktur des angelassenen Kohlenstoffstahls.

Von **G. Kurdjumow** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1929.)

Es wurden die Änderungen der Struktur des gehärteten Kohlenstoffstahls beim Anlassen nach der Debye-Scherrerschen Methode untersucht. Die auf verschiedenen anderen Wegen gefundenen drei Stufen wurden auch röntgenographisch bestätigt. Bei der ersten tritt der Zerfall der tetragonalen Struktur ein, die zweite wird durch den Zerfall des Austenits verursacht, und die dritte ist mit der Bildung des α-Eisen-Zementitgemisches verknüpft. Es wurde die Frage nach dem Wesen des Produkts der ersten Umwandlung diskutiert.

Die Untersuchung der Längenänderungen der gehärteten Stähle beim Anlassen haben Hanemann und Traeger* zu dem Schlusse geführt, daß es drei verschiedene Umwandlungen dabei gibt, die bei genügender Anlaßdauer, bei Temperaturen von 100, 235 und 300° vollkommen zu Ende verlaufen können. Die erste und die dritte Umwandlung werden von einer Verkürzung, die zweite von einer Verlängerung begleitet. Bei den erwähnten Temperaturen verlaufen die Umwandlungen noch langsam. Daher dehnen sich die Wirkungen in den bei bestimmten Erhitzungsgeschwindigkeiten erhaltenen dilatometrischen Kurven auf gewisse Temperaturgebiete aus, die etwas höher liegen als die obenerwähnten Temperaturen.

Diese drei Wirkungen auf den dilatometrischen Kurven wurden auch von Tammann und Scheil** beobachtet. Außerdem fanden sie, daß den ersten und zweiten Wirkungen Wärmeentwicklungen entsprechen.

Die Änderungen des elektrischen Widerstandes wurden von verschiedenen Forschern untersucht. Die Widerstandskurven zeigen bedeutende Verkleinerungen, etwa bei 125 und 250°, und schwache bei den Temperaturen im Gebiet von 300 bis 400°.

Man kann heute als sichergestellt ansehen, daß die erste Umwandlung mit der Verkleinerung des spezifischen Volumens und des elektrischen Widerstands und mit einer Wärmeentwicklung verknüpft ist; die zweite Umwandlung ergibt eine Widerstandsverkleinerung, Wärmeentwicklung und Volumenvergrößerung; die dritte Umwandlung ist mit einer Volumenabnahme und schwacher Widerstandsverkleinerung verbunden.

---

* H. Hanemann und L. Traeger, Stahl u. Eisen 1926, S. 1508.

** G. Tammann und E. Scheil, ZS. f. anorg. Chem. **157**, 1, 1926.

Es ist zu bemerken, daß die Härte bis zu Temperaturen der dritten Umwandlung nur wenig abnimmt. Eine große Abnahme tritt nur bei den Temperaturen gegen 300° auf.

Hinsichtlich des Wesens der Prozesse beim Anlassen gibt es sehr verschiedene Vorstellungen.

Tammann und Scheil* kommen zu dem Schlusse, daß die erste Umwandlung beim Anlassen mit dem Zerfall des Martensits und die zweite mit dem Zerfall des Austenits verknüpft ist. Als Zerfallprodukt entsteht dabei Perlit (α-Eisen + Fe_3C). Dieser Perlit hat jedoch ein größeres Volumen im Vergleich zu dem Perlit des ausgeglühten Stahles, was von den Verfassern in der folgenden Weise erklärt wird: Die Umwandlung des Martensits erfolgt unter Volumenverkleinerung und, da sie bei den Temperaturen verläuft, bei welchen der Stahl noch sehr hart ist, so entstehen im gebildeten α-Eisen-Zementitgemisch Hohlräume, die sich nur bei den gegen 300° liegenden Temperaturen schließen, was die dritte Umwandlung beim Anlassen hervorruft.

Matsushita und Nagasawa** nehmen an, daß es zwei Martensitarten α und β gibt. Die Änderung der magnetischen Eigenschaften und des elektrischen Widerstandes im Temperaturgebiet 100 bis 170° schreiben sie der Umwandlung des α-Martensits und im Gebiet 170 bis 300° der Umwandlung des β-Martensits zu. Letzterer kann auch bei 250° völlig zersetzt werden, wenn man das Anlassen bei dieser Temperatur einige Stunden durchführt. Der Prozeß wird von einer Kohlenstoffausscheidung aus der festen Lösung begleitet, wobei ein Gemisch des freien Kohlenstoffs und des α-Eisens entsteht. Die dritte Umwandlung wird von den Verfassern durch Zementitbildung erklärt.

Nach K. Honda*** hat das α-Martensit ein raumzentriertes tetragonales Gitter und das β-Martensit ein raumzentriertes kubisches Gitter, dessen Parameter ein wenig größer ist als der Parameter des α-Eisens. Die erste Umwandlung wird von Honda als ein Übergangsprozeß des α- in β-Martensit aufgefaßt.

Hanemann und Traeger**** kommen zu dem Schlusse, daß die zweite Umwandlung durch den Zerfall des Austenits bedingt wird. Die Änderung der Eigenschaften bei 100° wird von ihnen als die Umwandlung

---

* G. Tammann u. E. Scheil, ZS. f. anorg. Chem. **157**, 1, 1923.

** T. Matsushita und K. Nagasawa, Sci. Rep. Tohoku Univ. **16**, 901, 1927.

*** K. Honda, Bericht d. Werkstoffausschusses d. Vereins D. Eisenhüttenl. Nr. 120, 1928.

**** E. H. Hanemann und L. Traeger, Stahl u. Eisen 1926, S. 1508.

des Martensits in eine neue ζ-Phase erklärt, in welcher Kohlenstoff ein Zwischencarbid bildet. Bei 300° verwandelt sich diese Phase in das α-Eisen-Zementitgemisch.

Die Übersicht der Ergebnisse, die sich auf Anlaßvorgänge beziehen, führte E. Scheil* zu der Annahme, daß die erste Umwandlung in der Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem Martensit besteht und die zweite von dem Zerfall des Austenits hervorgerufen wird. Über die dritte Umwandlung kann man bis jetzt noch nichts Bestimmtes behaupten, da das Produkt der ersten Umwandlung noch nicht hinreichend untersucht worden ist. E. Scheil gibt drei Möglichkeiten an. Die dritte Umwandlung könnte entweder die Fortsetzung der ersten bilden, oder die Umwandlung eines Zwischenzustandes zwischen Martensit und Ferrit sein; außerdem könnte sie durch die Umwandlung eines bei der ersten Umwandlung entstandenen instabilen Carbids hervorgerufen werden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Änderungen der Struktur beim Anlassen röntgenographisch zu untersuchen.

Ergebnisse der Untersuchung. Da die Struktur des gehärteten Stahles bei größerem Kohlenstoffgehalt schärfer hervortritt, so wäre anzunehmen, daß man die Änderungen dieser Struktur beim Anlassen leichter bei einem Stahl mit großem C-Gehalt beobachten könnte. Daher wurde für die Untersuchung ein Stahl mit 1,44 % C-Gehalt gewählt. Für die Messung der Parameter wurden gleichzeitige Doppelaufnahmen der untersuchten und der ausgeglühten Probe verwendet.

Ein von der Temperatur 1100° abgeschrecktes Probestück wurde 15 Minuten bei Temperaturen von 100, 125, 150, 170, 200, 225, 240, 250, 260 und 300°, darauf 8 Stunden bei 310°, 6 Stunden bei 350, 400° und 4 Stunden bei 500 und 600° angelassen. Auf dem nach Abschrecken erhaltenen Röntgenogramm (Fig. 1) sehen wir zwei Liniensysteme, von welchen das eine zu dem raumzentrierten tetragonalen Gitter (Martensit), das andere zum kubischen flächenzentrierten Gitter (Austenit) gehört. Die Parameter des tetragonalen Gitters sind: $a = 2{,}840$ Å, $c = 3{,}010$ Å ($c/a = 1{,}06$); der Parameter des kubischen ist 3,618 Å. Die nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen bis zu 300° erhaltenen Röntgenogramme (Fig. 1) dieser Probe erlaubten die Temperaturen zu bestimmen, bei welchen der Prozeß des Zerfalles der tetragonalen Struktur und des Austenits schnell genug verläuft. Wir sehen, daß die Austenits-

* E. Scheil, Stahl u. Eisen 1928, S. 1776; Bericht d. Werkstoffausschusses d. Vereins D. Eisenhüttenl. Nr. 136, 1928.

linien bis zu 240° stark bleiben; nach dem Anlassen bei 250° wurden sie jedoch kaum bemerkbar, d. h. daß 15 Minuten langes Anlassen bei 250° genügt, um beinahe die ganze Menge des Austenits zu zerlegen.

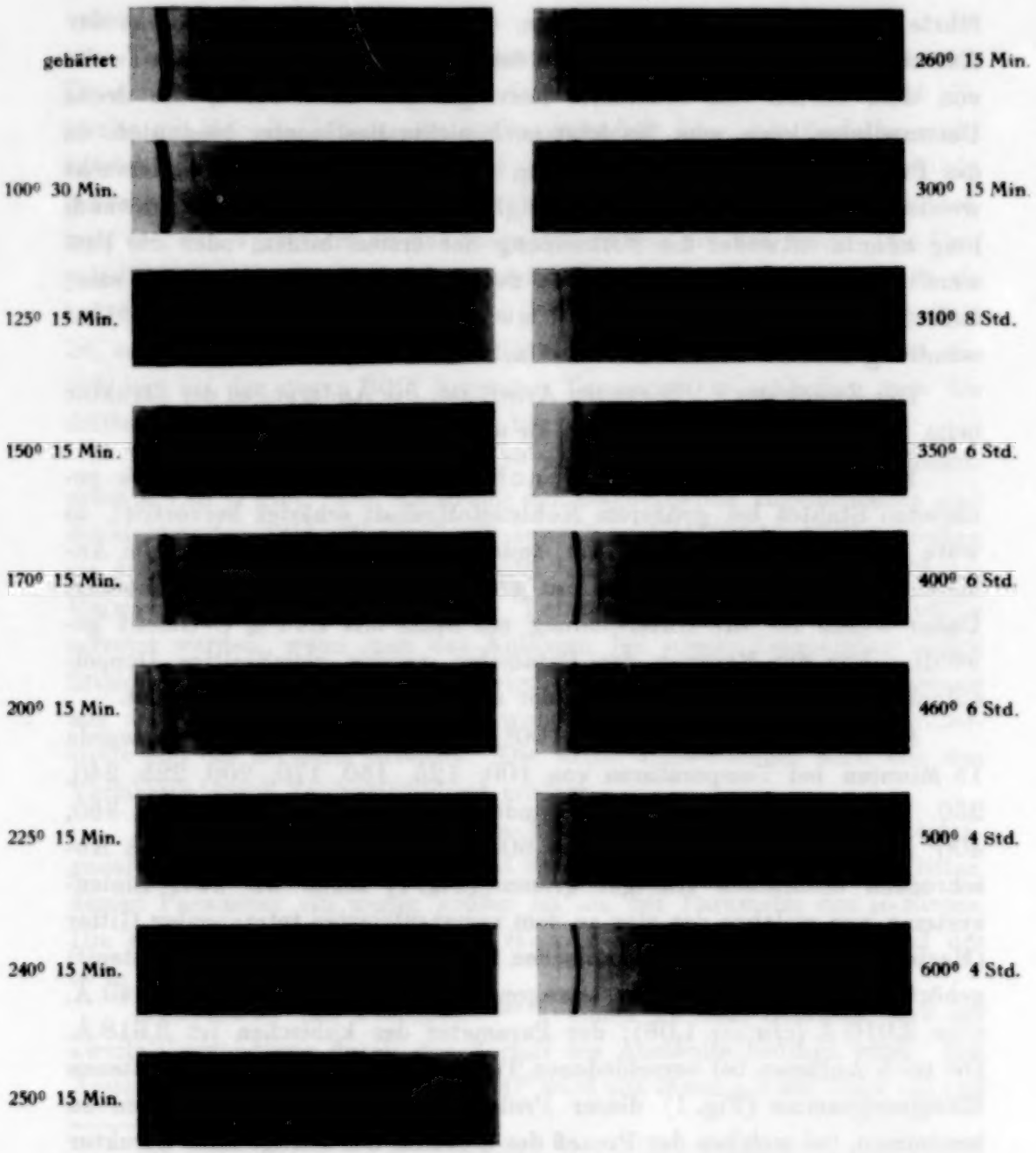


Fig. 1.

Aus dem Vergleich der Röntgenogramme der gehärteten und der angelassenen Probe folgt, daß die für das tetragonale Gitter charakte-

ristischen Linien (011), (002) und (112) schon nach 100° merklich schwächer wurden und nach 125° ganz verschwinden. Die Anordnung der zurückgebliebenen Linien, die stark verwaschen erscheinen, ist der Anordnung der Linien des kubischen raumzentrischen Gitters ähnlich. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur des Anlassens nimmt das Verwaschensein der Linien allmählich ab. Nach dem Anlassen bei 300° bleiben die Linien noch immer verwaschen.

Nach dem äußeren Aussehen des Röntgenogramms, das dem des bei 125° angelassenen Stahles entspricht, könnte man folglich schließen, daß es zum Gemisch von Kriställchen des Austenits und des raumzentrierten kubischen Gitters gehöre. Eine eingehende Untersuchung zeigt jedoch, daß dieser Schluß nicht richtig ist und daß man hier eine kompliziertere Struktur hat. Auf dem Doppelröntgenogramm der bei 125° angelassenen Probe kann man sehen, daß in bezug auf die Linien des α-Eisens die Linie (110) in der Richtung kleinerer Winkel und die Linie (200) in umgekehrter Richtung verschoben sind. Die Verschiebung der dritten (211)-Linie ist nicht bemerkbar.

Diese Erscheinung wird verständlich beim Betrachten des Prozesses der Zerlegung der tetragonalen Struktur. In der Arbeit von G. Kurdjumow und E. Kaminsky* wurde gezeigt, daß dieser Prozeß mit einer allmählichen Verkleinerung des Achsenverhältnisses verknüpft ist und daß er nicht gleichzeitig bei allen Kriställchen beginnt. Dies erkennt man auf den Röntgenogrammen einer Probe, die verschiedene Zeit ($^1/_2$, $1^1/_3$, 3, 7, 11 und 50 Stunden) bei 100° gehalten wurde (Fig. 2). Schon nach 30 Minuten langem Anlassen verdunkelt sich das Bereich zwischen den Linien (011) und (110) des tetragonalen Gitters. Da der Abstand dieser Linien durch die Größe des Achsenverhältnisses bestimmt wird, so kann man daraus schließen, daß die Verdunkelung des Bereichs mit dem Entstehen von Kriställchen mit kleineren Werten von c/a verknüpft ist. Nach dem $1^1/_3$ Stunden langen Anlassen erhält man statt zweier Linien (110) und (011) nur eine, deren Breite dem Abstande zwischen den Linien (110) und (011) gleich ist. Es bildet sich also ein Gemisch von Kriställchen der tetragonalen Struktur mit verschiedenen Achsenverhältnissen, die zwischen 1,06 und 1 liegen, d. h. wir erhalten hier eine sehr ungleichmäßige tetragonale Struktur. Bei weiterer Vergrößerung der Anlaßdauer nimmt die Breite der entstandenen Linie allmählich ab, was der Verkleinerung der Schwankung des Achsenverhältnisses c/a

* G. Kurdjumow und E. Kaminsky, ZS. f. Phys. **53**, 696, 1929.

entspricht. Es ist zu bemerken, daß auf dem Röntgenogramm der gehärteten Probe die Linie (111) des Austenits mit der Linie (011) des tetragonalen Gitters zusammenfällt. Nach dauerndem Anlassen bei 100° trennt sich die Linie der ungleichmäßigen tetragonalen Struktur von der

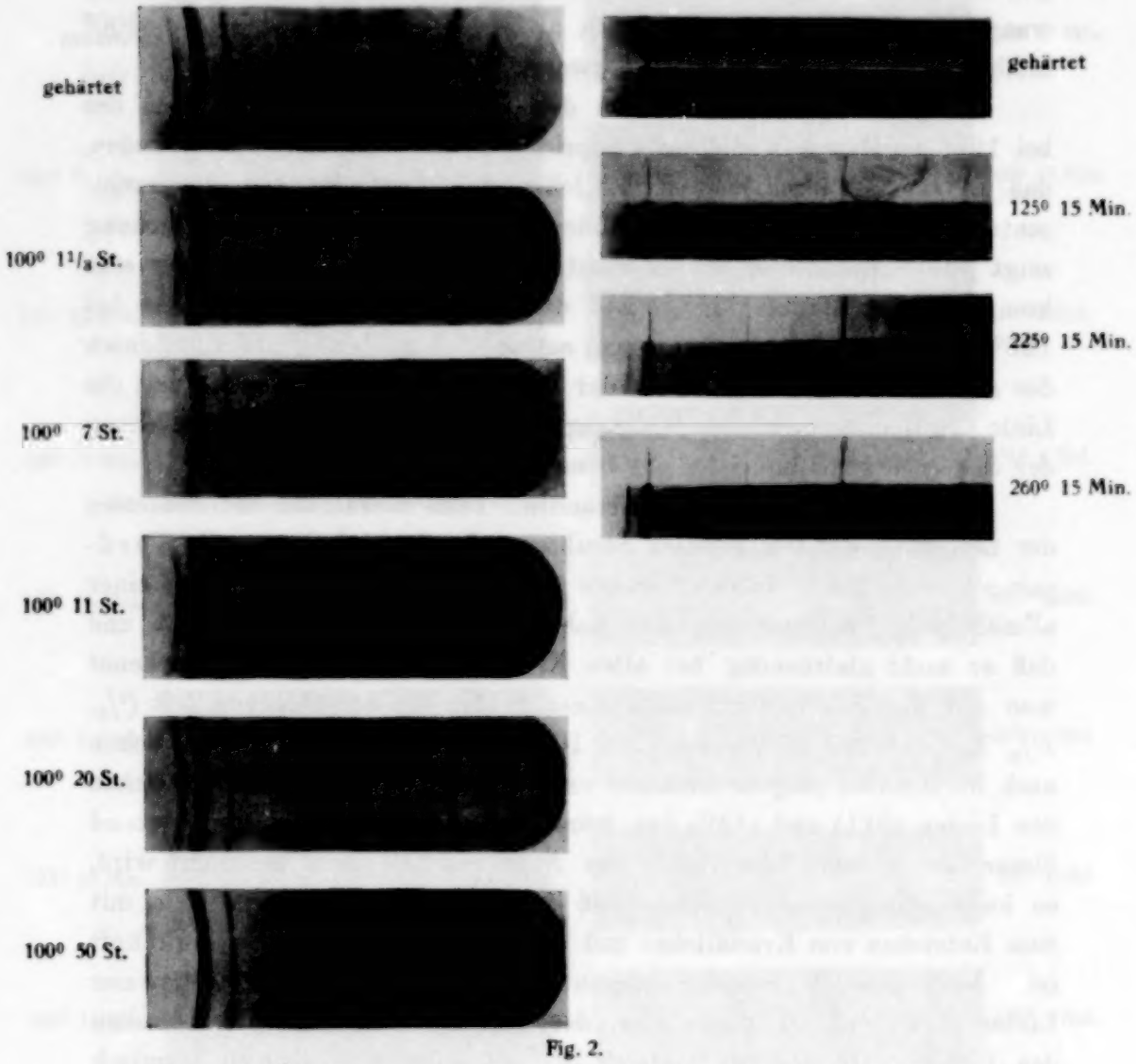


Fig. 2.

Linie (111) infolge des Verschwindens von Kriställchen mit großen Werten des Parameters c (Fig. 2).

Die Röntgenogramme zeigen verschiedene Verschiebungsrichtungen der Linie der ungleichmäßigen tetragonalen Struktur in bezug auf die Linien des α-Eisens. Dies tritt um so schärfer hervor, je stärker die Ungleichmäßigkeit der Struktur ist. Die Verschiebungsrichtung ist dieselbe wie bei den intensiveren Linien des tetragonalen Gitters auf den

Röntgenogrammen des gehärteten Stahles (Fig. 2). Der Zerlegungsprozeß der tetragonalen Struktur geht bei 100° noch langsam vor sich. Bei 125° nimmt die Geschwindigkeit des Prozesses bedeutend zu. Die Verschiedenheit der Verschiebungsrichtungen der Linien auf dem Doppelröntgenogramm erlaubt, auch hier die Anwesenheit der ungleichmäßigen tetragonalen Struktur festzustellen. Der Abstand der Mitte der Linie (110) dieser Struktur von der Linie (111) des Austenits läßt beobachten, wie weit der Zerlegungsprozeß fortgeschritten ist. Wenn man die Röntgenogramme der Probe, die bei 100° bei verschiedener Zeitdauer angelassen wurde, mit dem Röntgenogramm der bei 125° 15 Minuten lang angelassenen Probe vergleicht, so sieht man, daß ein 15 Minuten langes Anlassen bei 125° genügt, damit der Prozeß dasselbe Stadium erreicht, welches er nur nach vielstündigem Anlassen bei 100° erreichen kann. Wir sehen, daß die Geschwindigkeit des Prozesses schnell mit der Temperatur wächst.

Nach 15 Minuten langem Anlassen bei höheren Temperaturen wird die Verschiebung der Linien immer kleiner, um bei Temperaturen, die höher als 170° sind, schon unmerklich zu werden. Es gelingt nicht, die Linienverschiebung auch nach fünfstündigem Anlassen bei 125° zu erkennen.

Die Röntgenogramme der Struktur, die wir als Produkt der Zerlegung der tetragonalen Struktur erhalten, unterscheiden sich also von den Röntgenogrammen des α-Eisens nur in dem Verwaschensein der Linien: die Lage aller Linien fällt mit der Lage der Linien des α-Eisens zusammen. Dies Produkt hat also eine Struktur, die von dem kubischen raumzentrierten Gitter mit dem Parameter 2,860 nur wenig abweicht.

Eine bedeutende Veränderung in den Röntgenogrammen erhalten wir nach dem Anlassen bei 350° (sechs Stunden). Die Linien werden schärfer; außerdem treten sehr schwache und verwaschene Linien des Zementits (Fe_3C) auf. (Auf der Reproduktion sind sie schlecht sichtbar.) Nach dem Anlassen bei 400° verstärken sich diese Linien und werden ganz klar nach dem Anlassen bei 460°.

Besprechung der Ergebnisse. Die oben beschriebenen Veränderungen in den Röntgenogrammen beim Anlassen zeigen, daß wesentliche Veränderungen bei den Temperaturen stattfinden, die bei der Untersuchung verschiedener Eigenschaften des angelassenen Stahles gefunden worden waren. Der ersten Umwandlung entspricht die Zerlegung der tetragonalen Struktur. In bezug auf die Symmetrie und die Parameter

des Gitters wird der Prozeß dieser Umwandlung verständlich: das tetragonale Gitter ändert allmählich seine Parameter in der Richtung ihrer Annäherung an den Parameter des α-Eisens.

Die Abhängigkeit der Parameter des tetragonalen Gitters vom Kohlenstoffgehalt, die am gehärteten Stahl gefunden wurde*, erlaubt es, zu schließen, daß die tetragonale Struktur eine feste Lösung ist. Der Vergleich der berechneten mit der experimentell erhaltenen Dichte ergibt übereinstimmende Resultate nur unter der Voraussetzung, daß die Kohlenstoffatome sich nicht in den Gitterpunkten, sondern in Zwischenräumen befinden. Dann sind die Flächenzentren die wahrscheinlichsten Lagen der C-Atome. Wenn man annimmt, daß diese Atome nur in den einander parallel liegenden Flächen enthalten sind, so kann man die Anwesenheit gerade der tetragonalen Symmetrie verstehen**. Wie verhalten sich die Kohlenstoffatome bei der ersten Umwandlung? Zerlegt sich die feste Lösung oder bleiben die C-Atome im Gitter?

K. Honda*** nimmt an, daß die Änderung der Eigenschaften beim Anlassen in dem Temperaturgebiet bis zu 150° durch die Umwandlung des α- in β-Martensit bedingt wird. Er faßt das β-Martensit auf als eine feste Lösung von Eisenatomen im raumzentrierten kubischen Gitter mit Kohlenstoffatomen in Zwischenräumen. Nach unserer Untersuchung fällt die Lage der Linien auf den Röntgenogrammen des Produkts der ersten Umwandlung mit der Lage der Linien des α-Eisens zusammen. Wenn das Produkt ein kubisches raumzentriertes Gitter hat, so muß der Parameter dieses Gitters dem Parameter des α-Eisens (2,860 Å) gleich sein. Unter der Annahme, daß die C-Atome sich in Zwischenräumen befinden, ergibt die Berechnung der Dichte den Wert 7,95 für Stahl mit 1 % C-Gehalt. Dieser Wert übertrifft die Dichte des ausgeglühten Stahles, indem die experimentell gefundene Dichte des Produkts der ersten Umwandlung kleiner ist als die des ausgeglühten Stahles****. Wir können also dies Produkt nicht als feste Lösung mit C-Atomen in Zwischenräumen auffassen.

N. Seljakow† kommt auch zu dem Schlusse, daß es zwei Systeme von Martensit gibt, ein tetragonales und ein kubisches. Das letztere

---

* C. Kurdjumow und E. Kaminsky, ZS. f. Phys. **53**, 696, 1929.

** N. Seljakow, Nature **123**, 204, 1929.

*** K. Honda, Bericht d. Werkstoffausschusses d. Vereins D. Eisenhüttenl. Nr 120, 1928.

**** H. Hanemann und L. Traeger, Stahl u. Eisen 1926, S. 1513.

† N. Seljakow, Nature **123**, 204, 1929.

wird von ihm als eine feste Lösung betrachtet, in welcher ein Teil der C-Atome sich in den Gitterpunkten, der andere Teil in Zwischenräumen befindet. Den Zerfall der tetragonalen Struktur muß man dann als einen Übergangsprozeß des tetragonalen Martensits in ein kubisches System betrachten. Von diesem Gesichtspunkt aus werden bei der ersten Umwandlung die Eisenatome allmählich durch die Kohlenstoffatome ersetzt. Dann wird bei einem gewissen Verhältnis zwischen der Menge der ersetzenden und der in Zwischenräumen gebliebenen Kohlenstoffatome die berechnete Dichte mit der experimentell gefundenen übereinstimmen. Solch eine Auffassung der nach der Umwandlung erhaltenen Struktur stößt jedoch auf einige Schwierigkeiten. Vor allem muß man zulassen, daß das Verhältnis zwischen dem einen und dem anderen Teile der Kohlenstoffatome für jede Stahlart derart sein muß, daß der Parameter des Gitters ein und derselbe (2,860 Å) ist. Weiter fordert der Ersatz der Eisenatome durch die C-Atome die Entfernung eines gewissen Teiles der Fe-Atome aus dem Gitter. Es wäre dann wahrscheinlich vorauszusetzen, daß bei diesem Prozeß nicht Eisenatome, sondern Kohlenstoffatome ausscheiden, die kleiner sind und daher leichter diffundieren können. Der Zerfall der festen Lösungen wird stets von der Abnahme des elektrischen Widerstands begleitet. Die Widerstandskurven beim Anlassen zeigen die Abnahme bei der ersten und zweiten Umwandlung; bei der dritten ist die Widerstandsverkleinerung bedeutend niedriger*. Wenn das Produkt der ersten Umwandlung eine feste Lösung ist, so müssen wir bei ihrem Zerfall, der dann bei der dritten Umwandlung vorkommen müßte, eine bedeutende Verkleinerung des elektrischen Widerstands erwarten. (Die Widerstandsabnahme bei der zweiten Umwandlung wird durch den Zerfall des Austenits bedingt.)

Bei der Erklärung des Wesens der ersten Umwandlung kann man auch von einer anderen Voraussetzung ausgehen, daß nämlich diese Umwandlung mit dem Zerfall der festen Lösung verknüpft sei. Eine solche Voraussetzung erlaubt, die Ursache der allmählichen Verkleinerung des Achsenverhältnisses zu verstehen. Bei der Untersuchung der Struktur des gehärteten Stahles** zeigte es sich, daß das Achsenverhältnis mit der Vergrößerung des C-Gehaltes zunimmt. Danach kann man sich die Verkleinerung des Achsenverhältnisses bei der ersten Umwandlung durch die Ausscheidung des Kohlenstoffs aus der festen Lösung erklären. Bei

* L. Traeger, Forschungsarbeiten d. Ver. D. Ing. Nr. 294, 1927.
** G. Kurdjumow und E. Kaminsky, ZS. f. Phys. **53**, 696, 1929.

dieser Ausscheidung muß sich das tetragonale Gitter allmählich dem kubischen Gitter des α-Eisens nähern. Wenn der Kohlenstoff aus dem Gitter vollkommen ausgeschieden ist, so darf dies Gitter sich nicht mehr von dem Gitter des α-Eisens unterscheiden. Wir sehen, daß die Röntgenogramme des Produkts der ersten Umwandlung sich von den Röntgenogrammen des α-Eisens nur in der Verwaschenheit der Linien unterscheiden Dies Verwaschensein der Linien kann man durch die inneren Spannungen allein nicht erklären, denn sie müßten dann zu groß sein. Man kann auch annehmen, daß nicht der gesamte Kohlenstoff ausgeschieden wird, daß das Produkt der ersten Umwandlung eine feste Lösung mit kleinem Kohlenstoffgehalt ist und daß es eine ungleichmäßige tetragonale Struktur mit Parametern hat, die sich nur wenig vom Parameter des α-Eisens unterscheiden. Der vollständige Zerfall der festen Lösung müßte dann bei der dritten Umwandlung verlaufen. Eine solche Annahme ermöglicht die Tatsache zu erklären, daß die gehärteten Stähle mit kleinem Kohlenstoffgehalt keine Volumenverkleinerung im Gebiet 100 bis 150° aufweisen*; außerdem haben die Röntgenogramme der gehärteten Stähle mit einem C-Gehalt bis zu 0,4 bis 0,5 % dieselbe Gestalt wie die Röntgenogramme des Produkts der ersten Umwandlung: sie haben auch verwaschene Linien und keine Linienverschiebung.

Nach Hanemann und Traeger** wird die erste Umwandlung nach 13stündigem Anlassen bei 100° beendigt, und die entstandene Phase verwandelt sich nur bei Temperaturen gegen 300°. Die vorliegende Untersuchung bestätigt diese Behauptung nicht. Auf dem Röntgenogramm der Probe, die 50 Stunden bei der Temperatur von 100° angelassen wurde, haben wir noch so stark verwaschene Linien, daß die Linie (220) fast nicht bemerkbar ist (Fig. 2). Wir haben auch hier eine ungleichmäßige tetragonale Struktur. Das gleiche Bild zeigt das Röntgenogramm der Probe, die sechs Stunden bei 125° angelassen wurde. Auf dem nach Anlassen von 170° erhaltenen Röntgenogramm (Fig. 1) ist die Linie (220) noch sehr verwaschen, aber schon ganz klar sichtbar. Bei weiterer Zunahme der Anlaßtemperatur wird diese Linie immer schärfer. Daraus folgt, daß die erste Umwandlung bis zur Temperatur der dritten Umwandlung fortgesetzt wird.

---

* H. Birnbaum, Bericht d. Werkstoffausschusses d. Vereins D. Eisenhüttenl. Nr. 127, 1928; vgl. auch die Arbeit von A. Merz und C. Pfannenschmidt, ZS. f. anorg. Chem. **167**, 241, 1927.

** E. H. Hanemann und L. Traeger, Stahl u. Eisen 1926, S. 1508.

Dies bestätigt die erste Annahme von E. Scheil, daß wir bei der dritten Umwandlung die Fortsetzung des bei der ersten Umwandlung angefangenen Prozesses haben.

Wenn die erste Umwandlung mit dem Zerfall der festen Lösung verknüpft ist, so entsteht natürlich die Frage, in welchem Zustand sich der sich ausscheidende Kohlenstoff befindet. Die beste Annahme wäre scheinbar, daß er sich mit dem Eisen vereinige und sehr kleine Teilchen des Zementits bilde. In dieser Weise kann man die große Härte des Produkts der ersten Umwandlung erklären.

Über die Natur des Produkts der ersten Umwandlung können wir also zurzeit nur verschiedene Annahmen machen, da wir keine genügenden Beweisgründe zur Entscheidung dieser Frage haben.

Was die zweite Umwandlung betrifft, so bestätigt die vorliegende Untersuchung die Meinung des größten Teiles der Forscher, daß sie in dem Zerfall des Austenits besteht.

Nach der dritten Umwandlung erhalten wir ein Gemisch von Kriställchen des α-Eisens und Fe_3C. Die dilatometrischen Untersuchungen zeigen, daß bei 300° der Prozeß der dritten Umwandlung schon schnell genug verläuft. Auf dem Röntgenogramm, das nach 8stündigem Anlassen bei 310° erhalten wurde, bemerken wir noch keine Zementitlinien, sie erscheinen nur nach 6stündigem Anlassen bei 350° als sehr verwaschene und schwache Linien. Dies zeigt, daß wir hier sehr kleine Zementitkriställchen haben.

Zusammenfassung. Die Änderungen der Eigenschaften des gehärteten Stahles beim Anlassen im Temperaturgebiet 100 bis 150° ist mit dem Zerfall der tetragonalen Struktur verknüpft. Das tetragonale Gitter strebt dabei in das kubische überzugehen. Der Übergangsprozeß geht mit der allmählichen Annäherung der Parameter des tetragonalen Gitters in den Parameter des α-Eisens vor sich. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist noch klein bei 100° und nimmt schnell mit der Temperatur zu. Bei nicht genügender Anlaßdauer bei niedrigen Temperaturen erreicht der Prozeß für verschiedene Kriställchen verschiedene Stufen, was die Entstehung einer sehr ungleichmäßigen tetragonalen Struktur bedingt.

Die Röntgenogramme des Produkts der ersten Umwandlung unterscheiden sich von den Röntgenogrammen des α-Eisens nur durch die Verwaschenheit der Linien; die Lage der Linien fällt mit der Lage der Linien des α-Eisens zusammen. Die Verwaschenheit der Linien nimmt

mit Vergrößerung der Anlaßdauer und mit Erhöhung der Temperatur allmählich ab.

Die Frage nach dem Wesen des Produkts der ersten Umwandlung kann zurzeit noch nicht als entschieden gelten.

Der Zerfall des Austenits geht schnell genug bei der Temperatur von 250° vor sich.

Als Resultat der dritten Umwandlung bildet sich ein Gemisch der Kriställchen des α-Eisens und des Zementits. Das Wachstum der Zementitkriställchen geht bei den Temperaturen 300 bis 400° noch sehr langsam vor sich.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium.

Zur Elektrodynamik des rotierenden Elektrons.

Von **Ig. Tamm** in Moskau.

(Eingegangen am 3. April 1929.)

In Anlehnung an die von Thomsen gegebenen relativistischen Bewegungsgleichungen eines ungeladenen starren Körpers wird die Bewegung des rotierenden Elektrons untersucht, wobei sein Magnetmoment nicht durch einen Sechservektor, sondern durch einen Vierervektor charakterisiert wird. Die Zusatzenergie $-\mathfrak{M}\mathfrak{H}$, die das Elektron in einem Magnetfelde hat, wird auf die Änderungen seiner kinetischen Rotationsenergie zurückgeführt. Die Behauptung von Thomas, daß die Präzessionsgeschwindigkeit der Elektronenachse in einem „scheinbaren" Magnetfelde $\mathfrak{H}^* = -\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]$ halb so groß ist wie in einem „wirklichen" Magnetfelde gleicher Intensität, wird in erster Näherung bestätigt, die Annahme aber, daß das Entsprechende auch für die magnetische Energie des Elektrons gilt, erweist sich als hinfällig.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung. Die relativistisch invarianten quantenmechanischen Gleichungen des „rotierenden" Elektrons sind, wie bekannt, von Dirac* auf einem eigenartigen Wege aufgestellt worden, wobei von der klassischen Theorie rotierender Ladungen kein Gebrauch gemacht wurde. Das wesentliche Ergebnis der Diracschen Arbeit, daß die Elektroneneigenschaften, die klassisch durch Annahme eines Drehimpulses und eines Magnetmoments des Elektrons beschrieben werden, vom quantentheoretischen Standpunkte inhärente Eigenschaften der elektrischen Punktladung bilden, kann in der klassischen Theorie gewiß kein Gegenstück haben. Dennoch möchte man denken, daß das Versagen aller Bestrebungen, die relativistischen quantenmechanischen Gleichungen des Magnetelektrons auf einem korrespondenzmäßigen Wege abzuleiten, wenigstens teilweise auf die unfolgerichtige Art der Anwendung der klassischen Elektrodynamik auf das Problem einer rotierenden Ladung zurückzuführen ist. In der Hoffnung, zu der Klärung der Sachlage beizutragen, soll in dieser Mitteilung die Aufstellung der relativistischen Bewegungsgleichungen einer starren rotierenden Ladung im Rahmen der klassischen Theorie versucht werden.

Von einer relativistischen Theorie des rotierenden Elektrons erwartet man in erster Linie eine Rechtfertigung der folgenden Annahme, zu welcher, wie bekannt, die Eigenschaften der Atomspektren geführt haben: in dem „scheinbaren" Magnetfelde $\mathfrak{H}^*$:

$$\mathfrak{H}^* = -\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}], \tag{1}$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610 und **118**, 351, 1928.

dessen Wirkung das Elektron während seiner Bewegung in einem elektrischen Felde E ausgesetzt ist*, hat das Elektron eine zweimal kleinere magnetische Zusatzenergie als in einem „wirklichen" äußeren Magnetfelde H gleicher Intensität.

Thomas** hat in einer Notiz auf den Zusammenhang dieser Annahme mit der Eigentümlichkeit der relativistisch berechneten Präzession der Rotationsachse des Elektrons hingewiesen; es soll nämlich nach Thomas

$$\frac{dS}{dt} = [MH] + \tfrac{1}{2}[MH^*] \qquad (2)$$

sein, wo S den Drehimpuls und M das magnetische Moment des Elektrons bedeutet. Danach hat Frenkel*** eine relativistische Theorie des rotierenden Elektrons ausgearbeitet und die Gültigkeit der Gleichung (2) für die über einen Umlauf des Elektrons um den Kern gemittelte Präzessionsgeschwindigkeit in erster Näherung bestätigt. Die Übertragung des Faktors $^1/_2$ in dem zweiten Gliede der Präzessionsgleichung (2) auf die Energie scheint aber durchaus nicht zwingend zu sein. Dennoch war es in der Quantentheorie des rotierenden Elektrons üblich geworden, in die Hamiltonfunktion des Elektrons den Faktor $^1/_2$ in einer der Gleichung (2) entsprechenden Weise einzuführen und für die Begründung dieses Verfahrens auf die Frenkelsche Arbeit hinzuweisen****.

Im übrigen scheint mir auch die ganze Frenkelsche Theorie des rotierenden Elektrons schweren Einwänden ausgesetzt zu sein. Erstens beruht sie auf einigen ad hoc eingeführten willkürlichen Annahmen. Zweitens sind die Frenkelschen Bewegungsgleichungen des Elektrons nicht von der zweiten, wie es in jeder klassischen Theorie der Fall sein muß, sondern von der dritten Ordnung; sie bestimmen nämlich die Änderungsgeschwindigkeit der Beschleunigung des Elektrons $\frac{d^2v}{dt^2}$ in Abhängigkeit von r, v und $\frac{dv}{dt}$†. Weiter erscheint bei Frenkel die träge

---

* In dem Ausdruck für H^* haben wir die zweiten Potenzen von v/c unterdrückt.

** L. H. Thomas, Nature **117**, 514, 1926.

*** J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926; vgl. auch die Arbeit von L. H. Thomas, Phil. Mag. **3**, 1, 1927, die mir erst nach dem Niederschreiben dieser Mitteilung bekannt geworden ist, die aber zu der hier vertretenen Auffassung in mancher Hinsicht näher als die Frenkelsche Arbeit steht.

**** Vgl. W. Heisenberg u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926; W. Pauli, ebenda **43**, 601, 1927; C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 227, 1927.

† Um das einzusehen, setze man in die Frenkelsche Gleichung (21) (l. c.) den Wert (14) des Hilfsvektors a_γ ein.

Masse des Elektrons um den durch c^2 dividierten Betrag der potentiellen Energie vermehrt, die das Elektron zufolge seines Magnetmomentes in einem äußeren elektromagnetischen Felde hat. Andererseits ist die Masse des Elektrons von der potentiellen Energie, die das Elektron zufolge seiner Ladung in einem äußeren Felde hat, ja unabhängig, und es müssen diese beiden Tatsachen irgendwie in Einklang gebracht werden*.

Eine folgerichtige Anwendung der relativistischen Elektrodynamik auf das Problem des rotierenden Elektrons ist meines Erachtens erst auf Grund der kürzlich von G. Thomsen** aufgestellten relativistischen Bewegungsgleichungen eines ungeladenen starren Körpers möglich geworden. Die Grundlage der Thomsenschen Arbeit bildet die von E. Fermi*** stammende rationelle Definition des translatorisch bewegten Ruhsystems eines bewegten Körpers, die wenig bekannt zu sein scheint und deshalb in § 2 kurz besprochen werden soll. Es zeigt sich, daß das Impulsmoment der Eigenrotation eines Körpers am einfachsten durch einen zu der Weltlinie des Schwerpunktes des Körpers orthogonalen Vierervektor zu charakterisieren ist. Setzt man das Magnetmoment des Elektrons seinem Drehimpuls proportional, so erscheint auch dies Moment durch einen Vierervektor (und nicht wie bei Frenkel durch einen Sechservektor) charakterisiert. Die Bewegungsgleichungen des Elektrons lassen sich sodann zwangläufig aufstellen. Es seien hier folgende Ergebnisse hervorgehoben.

Im Gegensatz zu der Frenkelschen Theorie wird der Betrag des mechanischen und somit auch des magnetischen Moments des Elektrons während seiner Bewegung im allgemeinen nicht erhalten, was auf die Einwirkung der bei den Änderungen des Magnetfeldes entstehenden Induktionskräfte zurückzuführen ist. Obwohl die relativen Änderungen des Drehimpulses des Elektrons in praktisch vorkommenden Feldern verschwindend klein sind, können diese Änderungen wegen der mit ihnen verbundenen meßbaren Änderungen der Rotationsenergie des Elektrons nicht vernachlässigt werden. Der von der magnetischen Feldstärke abhängige Anteil dieser Energie ist nämlich der potentiellen Energie gleich, die ein magnetischer Dipol, dessen Moment dem Momente des Elektrons gleich ist, in dem Magnetfelde hat. Somit wird die „magnetische Zusatz-

* Im allgemeinen ist die potentielle Energie des Elektrons als die gegenseitige Energie des Elektrons und der das „äußere" Feld erzeugenden Ladungen (z. B. des Atomkerns) anzusehen und kann somit die träge Masse des Gesamtsystems Elektron + Kern, nicht aber einer von diesen Partikeln erhöhen.

** G. Thomsen, Math. ZS. **29**, 96, 1928.

*** E. Fermi, Rend. Lincei **31**, 21, 51, 101, 184, 306, 1922.

energie" des Elektrons auf seine kinetische Rotationsenergie zurückgeführt, was auch mit den allgemeinen Grundlagen der Elektrodynamik im Einklang steht (§ 7).

Bei einer periodischen Bewegung des Elektronenschwerpunktes gilt für die über eine ungestörte Periode gemittelte Präzessionsgeschwindigkeit seiner Rotationsachse die Thomassche Gleichung (2) (§ 8). Dennoch ist die „magnetische Zusatzenergie" des Elektrons dem in seinem Ruhsystem gemessenen Magnetfelde proportional, unabhängig davon, ob das in dem Ruhsystem des Atomkerns gemessene Feld rein elektrisch oder auch teilweise magnetisch ist (§ 7).

Somit erweist sich die anfangs erwähnte, auf die Größe der Zusatzenergie des Elektrons in einem „scheinbaren" Felde sich beziehende Annahme hinfällig, und der Widerspruch zwischen der Theorie und den spektroskopischen Tatsachen, die zu dieser Annahme geführt haben, scheint weiter zu bestehen. Ich bin aber geneigt zu vermuten, daß dieser Widerspruch dennoch scheinbar ist und daß er sich noch im Rahmen der Bohrschen Quantentheorie beseitigen läßt. Es ist wohl nicht berechtigt, erst die Bewegung des Punktelektrons zu quanteln und danach zu dem erhaltenen Energiebetrag die magnetische Zusatzenergie einfach zu addieren Es muß vielmehr die Hamiltonfunktion für das Problem des rotierenden Elektrons als Ganzes aufgestellt werden und erst dann die Quantelung in bekannter Weise vorgenommen werden. Es ist nun sehr wohl möglich, daß man dann tatsächlich zu Resultaten kommt, die nicht mit den mittels des aus der Bewegung des punktförmigen Elektrons ausgehenden Störungsverfahrens zu erhaltenden Resultaten übereinstimmen, denn die Rotation des Elektrons und die Bewegung seines Schwerpunktes sind in inniger Weise miteinander verknüpft und lassen sich nicht getrennt behandeln. Man kann somit hoffen, bei der richtigen Wahl der Phasenintegrale die Theorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu bringen.

Einen Anhaltspunkt für diese Vermutung finde ich unter anderem in der Tatsache, daß bei einer Bewegung des rotierenden (im Gegensatz zu einem punktförmigen) Elektrons in einem radialen elektrischen Felde das Impulsmoment $\boldsymbol{K}$ seiner Schwerpunktsbewegung veränderlich ist, die (gemittelte) Summe des Vektors $\boldsymbol{K}$ und des Impulsmoments $\boldsymbol{S}$ der Eigenrotation dagegen (wenigstens angenähert) konstant bleibt (§ 9). Auch nach der Diracschen Theorie bildet weder $\boldsymbol{K}$ noch $\boldsymbol{S}$, wohl aber deren Summe ein Integral der Bewegung des Elektrons in einem radialen elektrischen Felde. Mit dieser Tatsache ist auch die weitgehende Abweichung von der Diracschen Systematik der Wasserstoffspektren von

der üblichen verbunden; mit dieser Systematik scheint aber die Übereinstimmung der theoretisch berechneten und der beobachteten Dublettaufspaltung usw. in einem innigen Zusammenhange zu stehen.

Um die ausgesprochenen Vermutungen zu prüfen, muß man vorerst die Bewegungsgleichungen des Elektrons in eine Hamiltonsche Form bringen, was mir bis jetzt nicht gelungen ist. Die Aufstellung der Hamiltonschen Gleichungen hätte auch die Möglichkeit gegeben, mittels des bekannten Matrizisierungsverfahrens zu den quantenmechanischen Gleichungen des rotierenden Elektrons zu gelangen.

§ 2. Das translatorisch bewegte Bezugssystem. Verschiebt man in einer bestimmten Weise den Anfangspunkt eines Vektors u^i längs einer Kurve C, deren Punkte durch die Funktionen $x^i(\tau)$ gegeben sind, so können die Komponenten des Vektors u^i als Funktionen $u^i(\tau)$ des Parameters τ der Kurve aufgefaßt werden. Nach der üblichen, von Levi-Civita stammenden Definition heißt die Verschiebung parallel, wenn die $u^i(\tau)$ folgenden Gleichungen genügen:

$$\frac{d u^i}{d \tau} + \Gamma^i_{jk} u^j \frac{d x^k}{d \tau} = 0; \tag{3}$$

ist der metrische Fundamentaltensor des Raumes g_{ik} gegeben, so fallen die Γ^i_{jk} mit den Christoffelschen Dreiindizessymbolen zusammen. Bei dieser Parallelverschiebung bleibt die Länge des Vektors $u = \sqrt{g_{ij} u^i u^j}$ unverändert; auch der Winkel zwischen zwei beliebigen Vektoren bleibt bei der Verschiebung dieser Vektoren längs C erhalten.

Nun hat Fermi (l. c.) im Jahre 1922 für Vektoren, die zu der Verschiebungsrichtung orthogonal sind, also den Gleichungen

$$g_{ij} u^i \frac{d x^j}{d \tau} = 0 \tag{4}$$

genügen, ein anderes Verschiebungsgesetz angegeben, das folgendermaßen lautet:

$$\frac{d u^i}{d \tau} + \Gamma^i_{jk} u^j \frac{d x^k}{d \tau} = - g_{rs} u^r \left(\frac{d^2 x^s}{d s^2} + \Gamma^s_{lm} \frac{d x^l}{d s} \frac{d x^m}{d s} \right) \frac{d x^i}{d \tau}, \tag{5}$$

wo s die Bogenlänge der Verschiebungskurve C bedeutet:

$$d s = \sqrt{g_{ij} d x^i d x^j}.$$

Wie bei der Verschiebung von Levi-Civita, bleiben auch bei der Fermischen Verschiebung die Länge der Vektoren und die Winkel zwischen ihnen erhalten. Der wesentliche Unterschied besteht aber darin, daß ein zu der Kurve C senkrechter Vektor bei der längs dieser Kurve gemäß

dem Fermischen Gesetze vorgenommenen Verschiebung zu C senkrecht bleibt, wogegen dies bei der Verschiebung von Levi-Civita dann und nur dann zutrifft, wenn die Kurve C eine geodätische ist; in diesem Falle stimmen übrigens beide Verschiebungsgesetze vollkommen überein*.

Will man mit einem bewegten materiellen Punkt M ein „Ruhsystem" verknüpfen, so muß dieses Bezugssystem bei der Bewegung des Punktes M in solcher Weise längs der Weltlinie C des Punktes verschoben werden, daß die Zeitachse des Systems fortwährend tangential und somit die räumlichen Achsen orthogonal zu C bleiben. Wenn der materielle Punkt sich nicht längs einer geodätischen Linie bewegt, so genügt das Levi-Civitasche Verschiebungsgesetz dieser Forderung nicht, und man ist auf das Fermische angewiesen.

Man ziehe aus einem beliebigen Punkte P der Weltlinie C eines materiellen Punktes M vier zueinander orthogonale Einheitsvektoren $u^i_{(1)}$, $u^i_{(2)}$, $u^i_{(3)}$, $\frac{dx^i}{ds}$:

$$g_{ij}\, u^i_{(\alpha)}\, u^j_{(\beta)} = -\delta_{\alpha\beta}{}^{**}, \quad g_{ij}\, u^i_{(\alpha)}\, \frac{dx^j}{ds} = 0, \quad g_{ij}\, \frac{dx^i}{ds}\, \frac{dx^j}{ds} = 1. \tag{6}$$

Der zu C tangentiale Vektor $\frac{dx^i}{ds}$ ist der in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit gemessenen Vierergeschwindigkeit des Punktes M gleich; die griechischen Indizes sollen in (6) wie überall im folgenden*** die Werte 1, 2, 3, die lateinischen die Werte 1, 2, 3, 4 durchlaufen. Verschiebt man nun die Vektoren längs C in solcher Weise, daß die Gleichungen (6) erhalten bleiben, so wird durch $u^i_{(\alpha)}(\tau)$ und $\frac{dx^i}{ds}$ ein mit dem Punkte M mitbewegtes Koordinatenkreuz definiert. Erfolgt diese Verschiebung gemäß dem Fermischen Gesetze (5), so soll dies Koordinatenkreuz als translatorisch mitbewegt bezeichnet werden.

Beschränken wir uns im folgenden auf die pseudoeuklidische Maßbestimmung

$$g_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta}, \quad g_{4\alpha} = g_{\alpha 4} = 0, \quad g_{44} = 1, \tag{7}$$

---

* Eine infinitesimale Fermische Verschiebung kann als eine Überlagerung einer infinitesimalen Levi-Civitaschen Parallelverschiebung und einer nachträglichen Drehung des verschobenen Vektors aufgefaßt werden; die Drehung soll die Orthogonalität des Vektors zu der Tangente zu C herstellen und in der durch diese Tangente und den parallelverschobenen Vektor definierten Fläche erfolgen.

** Wegen des Minuszeichens beachte man, daß die Vektoren $u^i_{(\alpha)}$ raumartig sind.

*** Mit Ausnahme von ν in § 3.

so nimmt wegen Verschwindens von Γ^i_{jk} das Verschiebungsgesetz (5) die einfachere Form

$$\frac{d\,u^i_{(\alpha)}}{d\,\tau} = -\frac{d^2 x_\tau}{d\,s^2}\,u^\tau_{(\alpha)}\,\frac{d\,x^i}{d\,\tau} \tag{8}$$

an. Beachtet man weiter, daß die aus den 16 Komponenten der Vektoren $u^i_{(\alpha)}$ und $\frac{d\,x^i}{d\,s}$ gebildete Determinante wegen (6) und (7) „pseudo-orthogonal" ist, so ist die Beziehung

$$-\sum_\alpha u^i_{(\alpha)}\,u^j_{(\alpha)} + \frac{d\,x^i}{d\,s}\,\frac{d\,x^j}{d\,s} = g^{ij} \tag{9}$$

leicht zu beweisen*. Wählt man endlich die Vektoren $u^i_{(\alpha)}$ in solcher Weise, daß sie mit $\frac{d\,x^i}{d\,s}$ ein rechtsschraubendes System bilden, und benutzt man den bekannten Satz, daß ein Minor zweiter Ordnung einer Determinante D dem durch D dividierten algebraischen Komplement des ent-

---

* Die zu der Matrix D

$$D = \begin{vmatrix} u^1_{(1)} & u^2_{(1)} & u^3_{(1)} & u^4_{(1)} \\ u^1_{(2)} & u^2_{(2)} & u^3_{(2)} & u^4_{(2)} \\ u^1_{(3)} & u^2_{(3)} & u^3_{(3)} & u^4_{(3)} \\ \frac{d\,x^1}{d\,s} & \frac{d\,x^2}{d\,s} & \frac{d\,x^3}{d\,s} & \frac{d\,x^4}{d\,s} \end{vmatrix}$$

inverse Matrix D^{-1} ist

$$D^{-1} = \begin{vmatrix} -u_{(1)\,1} & -u_{(2)\,1} & -u_{(3)\,1} & \frac{d\,x_1}{d\,s} \\ -u_{(1)\,2} & -u_{(2)\,2} & -u_{(3)\,2} & \frac{d\,x_2}{d\,s} \\ -u_{(1)\,3} & -u_{(2)\,3} & -u_{(3)\,3} & \frac{d\,x_3}{d\,s} \\ -u_{(1)\,4} & -u_{(2)\,4} & -u_{(3)\,4} & \frac{d\,x_4}{d\,s} \end{vmatrix},$$

wo $u_{(\alpha)\,i}$ die kovarianten Komponenten des Vektors $u_{(\alpha)}$ sind:

$$u_{(\alpha)\,i} = g_{ij}\,u^j_{(\alpha)}.$$

Aus $D\,D^{-1} = D^{-1}\,D = 1$ folgt

$$-\sum_\alpha u_{(\alpha)\,i}\,u^j_{(\alpha)} + \frac{d\,x_i}{d\,s}\,\frac{d\,x^j}{d\,s} = \delta_{ij} = g^j_i,$$

was mit (9) übereinstimmt.

sprechenden Minors der zu D reziproken Determinante gleich ist, so erhält man leicht*

$$\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} u^i_{(\beta)} u^j_{(\gamma)} = e^{ijhk} u_{(\alpha)h} \frac{dx_k}{ds}, \tag{10}$$

wo mit $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}$ bzw. mit e^{ijhk} die Komponenten des drei- bzw. des vierdimensionalen vollständigen antisymmetrischen Tensors bezeichnet sind.

Die Tensorkomponenten $\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ sind, wie bekannt, nur in dem Falle von Null verschieden, wenn die Indizes α, β, γ voneinander verschieden ausfallen, und zwar ist in diesem Falle

$$\varepsilon^{\alpha\beta\gamma} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} = \pm 1 \qquad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3),$$

je nachdem die Zahlenfolge α, β, γ aus 1, 2, 3 durch eine gerade oder ungerade Permutation entsteht. In entsprechender Weise sind die Tensorkomponenten

$$e_{ijhk} = g_{il} g_{jm} g_{hn} g_{kp} e^{lmnp} = -e^{ijhk} \qquad (i, j, h, k = 1, 2, 3, 4)$$

nur in dem Falle von Null verschieden, wenn die Indizes i, j, h, k verschiedene Werte haben, und zwar soll in diesem Falle

$$e_{ijhk} = -e^{ijhk} = \pm 1$$

sein, je nachdem die Zahlenfolge i, j, h, k aus 1, 2, 3, 4 durch eine gerade oder ungerade Permutation entsteht.

§ 3. Die kräftefreie Bewegung eines starren Körpers. Ist mit einem materiellen Punkte M eines Körpers ein nach dem Fermischen Gesetz translatorisch mitbewegtes Koordinatensystem in beschriebener Weise verknüpft, so wird die Bewegung des Körpers durch die Angabe der Weltlinie $C(\tau)$ des Punktes M und durch die Angabe als Funktion von τ der auf das räumliche Achsenkreuz $u^i_{(1)}$, $u^i_{(2)}$, $u^i_{(3)}$ bezogenen Koordinaten $\eta^\alpha_\nu(\tau)$ jedes materiellen Punktes ν des Körpers vollständig beschrieben ($\nu = 1, 2, \ldots N$, wo N die Zahl der Punkte des Körpers bedeutet); unter η^α_ν sollen dabei die Koordinaten des Durchstoßpunktes der Weltlinie des Punktes ν mit der zu $C(\tau)$ orthogonalen dreidimensionalen Schnittfläche der Raumzeitwelt verstanden werden. Ist die von τ abhängige Schar dieser Schnittflächen zu den Weltlinien aller Punkte des Körpers orthogonal, so sind die Koordinaten $\eta^\alpha_\nu(\tau)$ konstant, und die Bewegung wird als starr und translatorisch be-

* Man beachte, daß wegen (7) die Determinante $|D|$ gleich $|D^{-1}|$ ist, und daß somit $|D|$ wegen $D D^{-1} = 1$ gleich ± 1 ist. Ist $|D| = +1$, so ist die zu D^{-1} transponierte Matrix $\widetilde{D}^{-1}$ zu der Matrix D reziprok (d. h. die Elemente von $\widetilde{D}^{-1}$ sind den algebraischen Komplementen der entsprechenden Elemente von D gleich).

zeichnet*. Allgemeiner soll die Bewegung nach G. Thomsen (l. c.) starr heißen, wenn die durch die Gesamtheit der erwähnten Durchstoßpunkte bestimmte dreidimensionale Gestalt des Körpers während der Bewegung unverändert bleibt; d. h. wenn es möglich ist, jedem materiellen Punkte ν des Körpers konstante körperfeste Koordinaten z_ν^α beizuordnen, so daß

$$\eta_\nu^\alpha = \sum_\beta \xi_\beta^\alpha z_\nu^\beta$$

wird, wobei die Richtungskosinus $\xi_\beta^\alpha(\tau)$ für alle Punkte ν dieselben Werte haben und den Orthogonalitätsbedingungen

$$\sum_\alpha \xi_\lambda^\alpha \xi_\mu^\alpha = \delta_{\lambda\mu}, \quad \sum_\lambda \xi_\lambda^\alpha \xi_\lambda^\beta = \delta_{\alpha\beta} \tag{11}$$

genügen.

Thomsen hat in der zitierten Abhandlung gezeigt, daß die starre Bewegung eines kleinen Körpers im vorgegebenen Gravitationsfelde in vollständiger Analogie zu der klassischen Mechanik durch die Lagrangeschen Gleichungen

$$\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^k} = \frac{\partial L}{\partial x^k}, \tag{12}$$

$$\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \omega_\alpha} = \sum_{\beta,\gamma} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma}\left(\frac{\partial L}{\partial \omega_\beta}\omega_\gamma + \sum_\lambda \frac{\partial L}{\partial \xi_\beta^\lambda}\xi_\gamma^\lambda\right) \tag{13}$$

bestimmt wird, wo $\dot{x}^k$ gleich $\frac{dx^k}{d\tau}$ ist und ω_α die auf die körperfesten räumlichen Achsen x^α bezogenen Komponenten der Winkelgeschwindigkeit des Körpers (relativ zu den translatorisch mitbewegten Achsen $u_{(\alpha)}^i$) sind.

Ist der Körper kugelsymmetrisch, und läßt man den Anfangspunkt des translatorisch mitbewegten Achsenkreuzes mit seinem Schwerpunkte zusammenfallen**, so nimmt die von Thomsen angegebene Lagrangesche Funktion in dem uns hier interessierenden Falle einer krümmungsfreien Welt folgende einfache Form an:

$$L_0 = -c m_0 \sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j} + \frac{1}{2\sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}} c B \sum_\alpha \omega_\alpha^2,$$

---

* Von dieser Definition der starren Bewegung ausgehend, gelangt Fermi bei der Berechnung der elektromagnetischen Masse zu äußerst interessanten Resultaten. Vgl. „Correzione di una grave discrepanza fra la theoria delle masse elettromagnetiche e la theoria della relativita". Lincei Rend. **31**, 184 u. 306, 1922.

** Anmerkung bei der Korrektur. Es ist fraglich, ob bei einem Körper endlicher Dimensionen dieser Punkt frei wählbar ist. Vorläufige Betrachtungen, die noch vertieft sein müssen, scheinen die Möglichkeit zu bestätigen, daß eine Bewegung, die relativ zu einem materiellen Punkte M des Körpers starr ist, relativ zu einem anderen Punkte M' des Körpers gar nicht starr zu sein braucht.

wo m_0 die Ruhmasse und B das Trägheitsmoment des Körpers bedeutet*. Führen wir statt ω_α die auf die mitbewegten Achsen $u^i_{(\alpha)}$ bezogenen Komponenten der Rotationsgeschwindigkeit ein:

$$\Omega_\alpha = \sum_\beta \xi^\alpha_\beta \omega_\beta,$$

so wird, wie leicht nachzurechnen ist**,

$$L_0 = -m_0 c \sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j} + \frac{1}{2\sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}} B c \sum_\alpha \Omega_\alpha^2, \tag{14}$$

und die Gleichungen (13) nehmen eine einfachere Form an:

$$\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \Omega_\alpha} = -\sum_{\beta,\gamma} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial L}{\partial \Omega_\beta} \Omega_\gamma. \tag{15}$$

Für das Folgende merken wir uns noch, daß dem in dem translatorischen Ruhsystem definierten dreidimensionalen Vektor Ω_α in dem allgemeinen Koordinatensystem x^i der Vierervektor Θ^i entspricht:

$$\Theta^i = \sum_\alpha u^i_{(\alpha)} \Omega_\alpha; \tag{16}$$

Θ^i ist wegen (6) zu der Vierergeschwindigkeit $\dot{x}^i$ des Körpers orthogonal:

$$\Theta_i \dot{x}^i = 0. \tag{17}$$

Aus (16) und (6) folgt weiter:

$$\Theta_i \Theta^i = g_{ij}\Theta^i\Theta^j = -\sum_\alpha \Omega_\alpha^2. \tag{18}$$

Es sei endlich bemerkt, daß die Rotationsgeschwindigkeit Ω_α oder Θ^i auf den willkürlichen Parameter τ der Weltlinie des Schwerpunktes des Körpers bezogen ist. Falls wir diese Geschwindigkeit auf die Eigenzeit σ des Schwerpunktes

$$d\sigma = \frac{1}{c} ds = \frac{1}{c}\sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}\, d\tau \tag{19}$$

beziehen wollen, werden wir sie mit $\dot{\Omega}_\alpha$ oder $\dot{\Theta}^i$ bezeichnen:

$$\dot{\Omega}_\alpha = \Omega_\alpha \frac{d\tau}{d\sigma} = \frac{c\Omega_\alpha}{\sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}}, \quad \dot{\Theta}^i = \Theta^i \frac{d\tau}{d\sigma}. \tag{19'}$$

§ 4. Die Lagrangesche Funktion des rotierenden Elektrons. Wir betrachten einen rotierenden, geladenen, starren, kugelsym-

* Wir haben den von Thomsen angegebenen Wert von L mit $-c$ multipliziert, so daß bei τ gleich t das erste Glied von L dem üblichen Ausdruck $-m_0 c^2\sqrt{1-v^2/c^2}$ gleich wird.

** Man beachte die Beziehung

$$\dot{\xi}^\alpha_\beta = \sum_{\lambda,\mu} \varepsilon_{\beta\lambda\mu} \xi^\alpha_\lambda \omega_\mu.$$

metrischen Körper, den wir kurz Elektron nennen werden. Um seine Lagrangesche Funktion zu bilden, müssen wir erstens in wohlbekannter Weise zu der Funktion (14) das Glied

$$L' = \frac{e}{c} \varphi_i \dot{x}^i \tag{20}$$

hinzufügen, wo φ_i das Vierervotential des (vorgegebenen) elektromagnetischen Feldes ist, dessen Komponenten sich durch die gewöhnlichen dreidimensionalen Potentiale $\boldsymbol{A}$ und φ folgendermaßen ausdrücken:

$$\varphi_a = A_a, \quad \varphi_4 = -\varphi. \tag{20'}$$

Zweitens aber müssen wir den dem magnetischen Moment des Elektrons entsprechenden Anteil L'' der Lagrangeschen Funktion bestimmen.

Wir nehmen erstens an, daß das magnetische Moment des Elektrons seiner auf die Eigenzeit σ seines Schwerpunktes bezogenen und relativ zu dem translatorischen Ruhsystem gemessenen Rotationsgeschwindigkeit proportional ist, daß also die auf die $u^i_{(a)}$-Achsen bezogenen Komponenten des Moments gleich

$$\mu_a = C \hat{\Omega}_a = C \Omega_a \frac{d\tau}{d\sigma} \tag{21}$$

sind, wo C eine Konstante ist. Zweitens nehmen wir in Analogie zu der klassischen Mechanik an, daß der erwähnte Anteil der Lagrangeschen Funktion der in dem translatorischen Ruhsystem berechneten potentiellen Energie des Magnetdipols μ_a entgegengesetzt gleich ist:

$$L'' = \sum_a H''_a \mu_a \cdot \frac{d\sigma}{d\tau} = C \sum_a H''_a \Omega_a \tag{22}$$

(mit H''_a ist die im Ruhsystem des Elektrons gemessene magnetische Feldstärke bezeichnet). Der Faktor $\frac{d\sigma}{d\tau}$ muß in (22) eingeführt werden, falls wir die Lagrangesche Funktion nicht auf die Eigenzeit, sondern auf den willkürlichen Parameter τ beziehen wollen.

Wir gehen jetzt von dem Ruhsystem zu dem allgemeinen Bezugssystem $\dot{x}^i$ über. In diesem System entspricht dem Magnetmoment des Elektrons der Vierervektor M^i:

$$M^i = \sum_a u^i_{(a)} \mu_a = C \hat{\Theta}^i \tag{23}$$

[vgl. (16)], der zu der Vierergeschwindigkeit des Elektrons orthogonal ist. Weiter stellt die magnetische Feldstärke H_a den räumlichen Anteil

des antisymmetrischen Feldtensors F_{ij} dar, dessen zeitlicher Anteil die elektrische Feldstärke E_α bestimmt:

$$F_{\alpha\beta} = \sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} H_\gamma, \quad F_{\alpha 4} = E_\alpha. \tag{24}$$

Die in dem Ruhsystem gemessenen (gestrichenen) räumlichen Komponenten von F''_{ij} sind mit den im x^i-System gemessenen Komponenten F_{ij} mittels der Transformationskoeffizienten $u^i_{(\alpha)}$ verknüpft:

$$F''_{\beta\gamma} = F_{ij} u^i_{(\beta)} u^j_{(\gamma)}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen und aus (22) folgt

$$L'' = \tfrac{1}{2} C F_{ij} u^i_{(\beta)} u^j_{(\gamma)} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} \Omega_\alpha, \tag{25}$$

wo über alle Indizes zu summieren ist.

Summiert man die Beträge L, L', L'', so erhält man die gesamte Lagrangesche Funktion des Elektrons:

$$L = -m_0 c \sqrt{g_{ij} \dot{x}^i \dot{x}^j} + \frac{1}{2\sqrt{g_{ij} \dot{x}^i \dot{x}^j}} B c \sum_\alpha \Omega_\alpha^2 + \frac{e}{c} \varphi_i \dot{x}^i$$
$$+ \frac{1}{2} C F_{ij} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} u^i_{(\beta)} u^j_{(\gamma)} \Omega_\alpha. \tag{26}$$

§ 5. Die Schwerpunktsbewegung des rotierenden Elektrons. Setzt man (26) in (12) ein, so erhält man wegen Konstanz der g_{ij}:

$$-\frac{d}{d\tau}\left(m_0 + \frac{B}{2 g_{ij} \dot{x}^i \dot{x}^j} \sum_\alpha \Omega_\alpha^2\right) \frac{c \dot{x}_k}{\sqrt{g_{ij} \dot{x}^i \dot{x}^j}} + \frac{e}{c} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} \dot{x}^i =$$
$$= \frac{e}{c} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} \dot{x}^i + \frac{1}{2} C \frac{\partial F_{ij}}{\partial x^k} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} u^i_{(\beta)} u^j_{(\gamma)} \Omega_\alpha. \tag{27}$$

Unter Berücksichtigung von (10) und (16) erhält man

$$\frac{1}{2} F_{ij} \varepsilon^{\alpha\beta\gamma} u^i_{(\beta)} u^j_{(\gamma)} \Omega_\alpha = \frac{1}{2} F_{ij} e^{ijhk} u_{(\alpha)h} \frac{dx_k}{ds} \Omega_\alpha = F^*_{hk} \hat{\Theta}^h \dot{x}^k \frac{1}{c}, \tag{28}$$

wo

$$F^*_{hk} = \tfrac{1}{2} e_{ijhk} F^{ij} \tag{29}$$

den zu F^{ij} dualen Tensor bedeutet † und wo von der Beziehung

$$\Theta^h \frac{dx^k}{ds} = \hat{\Theta}^h \dot{x}^k \frac{d\sigma}{ds} = \frac{1}{c} \hat{\Theta}^h \dot{x}^k$$

† Man merke, daß aus (22) folgt

$$F^*_{\alpha\beta} = -\sum_\gamma \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} E_\gamma, \quad F^*_{\alpha 4} = H_\alpha \tag{29'}$$

Gebrauch gemacht ist [vgl. (19) und (19')]. Unterwirft man das letzte Glied der Gleichung (27) der Umformung (28)†, und berücksichtigt man die Beziehungen [vgl. (18) und (19)]

$$\frac{1}{g^{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}\sum\mathfrak{Q}_a^2 = \frac{1}{c^2}\sum\dot{\mathfrak{Q}}_a^2 = -\frac{1}{c^2}\dot{\Theta}_i\dot{\Theta}^i,$$

$$\frac{\dot{x}^k}{\sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}} = \frac{dx^k}{ds}, \quad \frac{\partial\varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial\varphi_k}{\partial x^i} = F_{ki},$$

so nehmen die Bewegungsgleichungen folgende Form an:

$$-\frac{d}{d\tau}\left(cm_0'\frac{dx_k}{ds}\right) = \frac{e}{c}F_{ki}\dot{x}^i + \frac{1}{c}C\frac{\partial F_{ij}^*}{\partial x^k}\dot{\Theta}^i\dot{x}^j, \tag{30}$$

wo

$$m' = m_0 + \frac{1}{2c^2}B\sum_a\dot{\mathfrak{Q}}_a^2 = m_0 - \frac{1}{2c^2}B\dot{\Theta}_i\dot{\Theta}^i \tag{31}$$

gesetzt ist.

Von den Bewegungsgleichungen eines translatorisch sich bewegenden Elektrons unterscheiden sich die Gleichungen (30) in zwei Beziehungen. Erstens wird in befriedigender Weise die Ruhmasse m_0 des Elektrons durch die um den durch c^2 dividierten Betrag der kinetischen Energie der Rotation vermehrte Masse m_0' ersetzt. Zweitens kommt zu der gewöhnlichen auf das Elektron wirkenden Lorentzkraft noch eine „magnetische Zusatzkraft" hinzu. Um den physikalischen Sinn dieser Kraft klar zu machen, werden wir den räumlichen Anteil der Bewegungsgleichungen in dreidimensionaler Vektorform ausschreiben.

Wir setzen zu diesem Zweck $\tau = t$ und

$$\frac{dx^a}{ds} = \gamma\beta^a, \quad \frac{dx^4}{ds} = \gamma, \quad \boldsymbol{\beta} = \frac{1}{c}\boldsymbol{v}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{32}$$

wo $\boldsymbol{v}$ die gewöhnliche dreidimensionale Geschwindigkeit ist. Weiter bezeichnen wir die „effektiven" Feldstärken mit $\boldsymbol{E}'$ und $\boldsymbol{H}'$ [(vgl. (24) und (29)]:

$$E_a' = \frac{1}{c}F_{a4}\dot{x}^4, \qquad H_a' = \frac{1}{c}F_{a4}^*\dot{x}^4, \tag{33}$$

$$\boldsymbol{E}' = \boldsymbol{E} + [\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{H}], \quad \boldsymbol{H}' = \boldsymbol{H} - [\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{E}]. \tag{33'}$$

† Man kann diese Umformung nicht vor dem Einsetzen der Funktion L in die aus einem Variationsprinzip gewonnenen Bewegungsgleichungen vornehmen, denn die Beziehung (10) geht bei der Variation von x^i verloren.

Endlich folgern wir aus (17) und (7)

$$\frac{1}{c}\dot{\Theta}_i \dot{x}^i = -\sum_\alpha \dot{\Theta}^\alpha \beta^\alpha + \dot{\Theta}^4 = 0$$

oder

$$\dot{\Theta}^4 = \dot{\Theta}_4 = \dot{\boldsymbol{\Theta}}\boldsymbol{\beta}, \tag{34}$$

wo mit $\boldsymbol{\Theta}$ der dreidimensionale Vektoranteil des kontravarianten Vierervektors $\dot{\Theta}^i$ bezeichnet ist. Multipliziert man (34) mit C, so erhält man unter Beachtung von (23)

$$M^4 = M_4 = \boldsymbol{M}\boldsymbol{\beta}, \tag{34'}$$

wo mit $\boldsymbol{M}$ der dreidimensionale Vektoranteil des kontravarianten Vierervektors des magnetischen Moments bezeichnet ist.

Unter Benutzung dieser Bezeichnungen und unter Beachtung von (7) läßt sich der kontravariante räumliche Anteil der Bewegungsgleichungen (30) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{d}{dt}(m_0' \gamma c \boldsymbol{\beta}) = e\boldsymbol{E}' + \operatorname{grad}\{\boldsymbol{M}\boldsymbol{H}' - (\boldsymbol{M}\boldsymbol{\beta})(\boldsymbol{H}'\boldsymbol{\beta})\}. \tag{35}$$

In einem Ruhsystem ($\boldsymbol{\beta} = 0$, $\boldsymbol{H}' = \boldsymbol{H}$) wird somit in befriedigender Weise die auf das Elektron wirkende „magnetische Zusatzkraft" der Kraft gleich, die nach der klassischen Theorie in einem inhomogenen Magnetfeld auf einen magnetischen Dipol $\boldsymbol{M}$ wirken soll.

§ 6. Die Rotationsgleichungen. Setzt man L aus (26) in die zweite Gruppe (13) der Lagrangeschen Gleichungen ein, so erhält man

$$B\frac{d}{d\tau}\left(\frac{c\,\Omega_\alpha}{\sqrt{g_{ij}\dot{x}^i\dot{x}^j}}\right) = -\frac{1}{2}C\frac{d}{d\tau}\left(F_{ij}\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}u^i_{(\beta)}u^j_{(\gamma)}\right)$$
$$-\tfrac{1}{2}C\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}F_{ij}\varepsilon^{\beta\lambda\mu}u^i_{(\lambda)}u^j_{(\mu)}\Omega_\gamma,$$

wo über alle Indizes, mit Ausnahme von α, zu summieren ist.

Um die Elimination der Hilfsparameter $u^i_{(\alpha)}$ aus diesen Gleichungen vorzubereiten, benutze man die einfach zu beweisenden Beziehungen

$$-\sum_{\beta,\lambda,\mu}\varepsilon^{\alpha\beta\gamma}\varepsilon^{\beta\lambda\mu}u^i_{(\lambda)}u^j_{(\mu)} = u^i_{(\alpha)}u^j_{(\gamma)} - u^i_{(\gamma)}u^j_{(\alpha)}$$

und

$$\tfrac{1}{2}F_{ij}\left(u^i_{(\alpha)}u^j_{(\gamma)} - u^i_{(\gamma)}u^j_{(\alpha)}\right) = F_{ij}u^i_{(\alpha)}u^j_{(\gamma)}.$$

Beachtet man weiter (19') und (16) und unterwirft das erste Glied links einer zu (28) analogen Umformung, so erhält man

$$B\frac{d}{d\tau}\dot{\Omega}_\alpha = -C\frac{d}{d\tau}\left(F^*_{ij}u^i_{(\alpha)}\frac{dx^j}{ds}\right) + CF_{ij}u^i_{(\alpha)}\Theta^j.$$

Nun ist $\frac{du_a^i}{d\tau}$ gemäß (8) $\dot{x}^i$ proportional; somit ist $F_{ij}^* \frac{du_{(a)}^i}{d\tau} \frac{dx^j}{ds}$ wegen der Antisymmetrie von F_{ij}^* gleich Null. Es ergibt sich also

$$B \frac{d}{d\tau} \dot{\Omega}_a = C u_{(a)}^i \left\{ F_{ij} \Theta^j - \frac{d}{d\tau} \left(F_{ij}^* \frac{dx^j}{ds} \right) \right\}.$$

Wir multiplizieren diese Gleichungen mit $u_{(a)}^k$ und summieren über a. Die linke Seite wird dann

$$B u_{(a)}^k \frac{d\dot{\Omega}_a}{d\tau} = B \frac{d}{d\tau} (u_{(a)}^k \dot{\Omega}_a) - B \dot{\Omega}_a \frac{du_{(a)}^k}{d\tau} = B \frac{d\dot{\Theta}^k}{d\tau} + B \left(\frac{d^2 x_r}{ds^2} \dot{\Theta}^r \right) \dot{x}^k$$

[vgl. (16) und (8)]. Beachtet man weiter (9), so erhält man endgültig die gesuchten Rotationsgleichungen:

$$B \frac{d\dot{\Theta}^k}{d\tau} + B \left(\frac{d^2 x_r}{ds^2} \dot{\Theta}^r \right) \dot{x}^k =$$

$$= C \left(\frac{dx^k}{ds} \frac{dx^i}{ds} - g^{ki} \right) \left\{ F_{ij} \dot{\Theta}^j \frac{d\sigma}{d\tau} - \frac{d}{d\tau} \left(F_{ij}^* \frac{dx^j}{ds} \right) \right\}. \quad (36)$$

Man erkennt leicht, daß die Größe $\dot{\Theta}^k \frac{dx_k}{ds}$ ein Integral dieser Gleichungen bildet, und daß somit die Orthogonalität des Rotationsvektors $\dot{\Theta}^k$ zu der Vierergeschwindigkeit $\frac{dx^k}{ds}$ bei der Bewegung des Elektrons erhalten bleibt *.

Wählt man $\tau = t$, so lassen sich aus (36) die Gleichungen für den räumlichen Anteil $\dot{\boldsymbol{\Theta}}$ des Vierervektors $\dot{\Theta}^i$ bestimmen. Unter Beachtung von (7), (19), (24), (32), (33) und (34) erhält man nach einiger Rechnung

$$\frac{B}{C} \frac{d\dot{\boldsymbol{\Theta}}}{dt} - \frac{B}{C} \gamma^3 \left(\dot{\boldsymbol{\Theta}} \frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} \right) \boldsymbol{\beta} = \frac{1}{\gamma} [\dot{\boldsymbol{\Theta}} \boldsymbol{H}] + \frac{1}{\gamma} \boldsymbol{E} (\dot{\boldsymbol{\Theta}} \boldsymbol{\beta})$$

$$- \gamma \boldsymbol{\beta} \{ \dot{\boldsymbol{\Theta}} \boldsymbol{E}' - (\dot{\boldsymbol{\Theta}} \boldsymbol{\beta}) (\boldsymbol{E}' \boldsymbol{\beta}) \} - \frac{d}{dt} (\gamma \boldsymbol{H}') + \gamma^3 \boldsymbol{\beta} \left(\boldsymbol{H}' \frac{d\boldsymbol{\beta}}{dt} \right). \quad (37)$$

Eine nähere Diskussion dieser Gleichung soll in § 8 erfolgen.

---

* Es sei bemerkt, daß unter Benutzung der Beziehung

$$\frac{d}{d\tau} \left(\dot{\Theta}^k \frac{dx_k}{ds} \right) = \frac{dx_k}{ds} \frac{d\dot{\Theta}^k}{d\tau} + \dot{\Theta}^k \frac{d^2 x_k}{d\tau ds} = 0$$

die Gleichungen (36) folgendermaßen geschrieben werden können:

$$\left(g^{ki} - \frac{dx^k}{ds} \frac{dx^i}{ds} \right) N_i = N^k - \frac{dx^k}{ds} \left(\frac{dx^i}{ds} N_i \right) = 0,$$

wo

$$N_i = B \frac{d\dot{\Theta}_i}{d\tau} - C \frac{d}{d\tau} \left(F_{ij}^* \frac{dx^j}{ds} \right) + C F_{ij} \dot{\Theta}^j \frac{d\sigma}{d\tau}$$

gesetzt ist.

§ 7. Das Energieintegral. Die Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit von der Feldstärke. In einem zeitunabhängigen Felde $\left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial x^4} = 0\right)$ ergibt die vierte von den Gleichungen (30), wenn man in ihr $\tau = t$ setzt und (32) beachtet:

$$-\frac{d}{dt}\left(m_0' c\,\gamma\right) = \frac{e}{c} F_{4\alpha}\dot{x}^\alpha = -\frac{e}{c}\frac{\partial \varphi_4}{\partial x^\alpha}\dot{x}^\alpha = -\frac{e}{c}\frac{d\varphi_4}{dt},$$

woraus folgt*:

$$\frac{d}{dt}\left(m_0' c^2\gamma - e\varphi_4\right) = 0.$$

Somit bleibt die Energie des rotierenden Elektrons

$$W = m_0' c^2\gamma - e\varphi_4 = \frac{m_0 c^2 + T_{\text{rot}}}{\sqrt{1-\beta^2}} + e\varphi \tag{38}$$

bei seiner Bewegung in zeitunabhängigen Feldern konstant. Mit φ ist hier gemäß (20′) das skalare Potential des Feldes bezeichnet, und mit T_{rot} die kinetische Energie der Rotation [vgl. (31)]:

$$T_{\text{rot}} = \frac{1}{2} B \sum_\alpha \dot{\Omega}_\alpha^2 = -\frac{1}{2} B\,\dot{\Theta}_i\dot{\Theta}^i. \tag{38'}$$

Die Energie des Elektrons W steht somit in keiner unmittelbaren Beziehung zu der magnetischen Feldstärke, was mit der Tatsache im Einklang ist, daß bewegte elektrische Ladungen keine von dem Magnetfelde abhängige potentielle Energie haben. Wohl aber hängt die Rotationsenergie des Elektrons T_{rot} von der Magnetfeldstärke wesentlich ab.

Aus (36) folgt nämlich unter Beachtung von (17):

$$\dot{\Theta}_k B\frac{d}{d\tau}\dot{\Theta}^k = C\dot{\Theta}^i\frac{d}{d\tau}\left(F_{ij}^*\frac{dx^j}{ds}\right) = C\frac{d}{d\tau}\left(\dot{\Theta}^i F_{ij}^*\frac{dx^j}{ds}\right) - C F_{ij}^*\frac{dx^j}{ds}\frac{d\dot{\Theta}^i}{d\tau}.$$

Setzt man in das letzte Glied wieder den Wert von $\frac{d\dot{\Theta}^i}{d\tau}$ aus (36) ein, so ergibt sich

$$-C F_{ij}^*\frac{dx^j}{ds}\frac{d\dot{\Theta}^i}{d\tau} = \frac{C^2}{B}F_{ij}^*\frac{dx^j}{ds}F^{il}\dot{\Theta}_l\frac{d\sigma}{d\tau} - \frac{C^2}{B}F_{ij}^*\frac{dx^j}{ds}g^{il}\frac{d}{d\tau}\left(F_{lm}^*\frac{dx^m}{ds}\right).$$

Das erste Glied rechts ist gleich Null, was am leichtesten nachzurechnen ist, wenn man $\frac{dx^j}{ds}$ durch β ausdrückt und $\dot{\Theta}_4$ aus (34) einsetzt.

* Man kann selbstverständlich diese Beziehung auch unmittelbar aus (35) und (37) ableiten.

Führt man vorübergehend die Bezeichnung

$$G_i = F_{ij}^{*} \frac{dx^j}{ds} \tag{39}$$

ein, so erhält man somit

$$B\hat{\Theta}_k \frac{d\hat{\Theta}^k}{d\tau} = C\frac{d}{d\tau}\left(\hat{\Theta}^i G_i - \frac{C}{2B} G_i G^i\right). \tag{40}$$

Es wird also [vgl. (38')]

$$\frac{dT_{\text{rot}}}{d\tau} = -B\hat{\Theta}_k \frac{d\hat{\Theta}^k}{d\tau} = -C\frac{d}{d\tau}\left\{G_i\left(\hat{\Theta}^i - \frac{C}{2B} G^i\right)\right\}$$

oder

$$T_{\text{rot}} = T_{\text{rot}}^0 - C G_i\left(\hat{\Theta}^i - \frac{C}{2B} G^i\right), \tag{40'}$$

wo T_{rot}^0 eine Integrationskonstante ist. Unter Beachtung von (39), (34'), (33) und (23) kann diese Gleichung auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$T_{\text{rot}} = T_{\text{rot}}^0 - \gamma\left(M + \frac{C^2}{2B}\gamma H'\right)\{H' - \beta(H'\beta)\}. \tag{41}$$

In einem Ruhesystem des Elektrons ($\beta = 0$, $H' = H$) wird (41) zu

$$T_{\text{rot}} = T_{\text{rot}}^0 - MH - \frac{C^2}{2B} H^2. \tag{41'}$$

Beachtet man, daß die Rotationsenergie T_{rot} seiner Definition (38') nach im Gegensatz zu der Translationsenergie $m_0 c^2 \gamma$ gegenüber Koordinatentransformationen invariant ist, und sieht man von dem letzten Gliede der Gleichung (41'), das in allen praktisch vorkommenden Feldern wohl viel kleiner als MH sein wird*, ab, so erkennt man, daß der veränderliche Anteil der Rotationsenergie des Elektrons T_{rot} der potentiellen

---

* Das Verhältnis λ dieser Glieder ist von der Größenordnung $\lambda = \frac{C^2 H}{2BM}$. Sieht man in erster Näherung von der Veränderlichkeit des Betrages von $\hat{\Theta}$ ab und setzt, wie üblich, den Drehimpuls $B\hat{\Theta} = \frac{BM}{C}$ des Elektrons gleich $\frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}h$, so ergibt sich $\lambda = \frac{2\pi}{h} CH$. Nimmt man für die Überschlagsrechnung an, daß die Ladung des Elektrons auf einer Kugelfläche vom Radius a verteilt ist, so erhält man $C = \frac{ea^2}{3c}$ (vgl. z. B. Frenkel, Elektrodynamik I, S. 230) und somit $\lambda = \frac{2\pi e a^2}{3ch} H \backsim 5{,}1 \cdot 10^6 \cdot a^2 H$, also bei $a \backsim 10^{-13}$ cm etwa $\lambda \backsim 10^{-19} \cdot H$, wo H in CGS-Einheiten (Gauß) auszudrücken ist.

Energie $-\mathcal{M}\mathcal{H}$ eines magnetischen Dipols $\mathcal{M}$ in dem im Ruhsystem des Elektrons gemessenen Magnetfeld $\mathcal{H}$ gleich ist†.

Aus (41) folgt nach einer leichten Rechnung

$$(B\dot{\Theta}+\gamma C\mathcal{H})^2-\{B\dot{\Theta}\beta+C\gamma\mathcal{H}\beta\}^2=2BT^0_{\text{rot}}=\text{const}. \quad (42)$$

In einem Ruhsystem des Elektrons ($\beta=0$) ergibt sich also

$$(B\dot{\Theta}+C\mathcal{H})^2=B^2\dot{\Theta}_0^2=\text{const},$$

oder, wenn die Rotationsachse entweder parallel oder antiparallel zu $\mathcal{H}$ angenommen wird,

$$B\dot{\Theta}=B\dot{\Theta}_0\mp C\mathcal{H}. \quad (42')$$

Es ist befriedigend, daß man genau dieselbe Beziehung zwischen $\dot{\Theta}$ und H erhält, wenn man nach der klassischen Theorie die Änderungen der Rotationsgeschwindigkeit einer elektrischen Ladung berechnet, die durch die bei den Änderungen des Magnetfeldes entstehenden Induktionskräfte hervorgerufen werden.

Im Gegensatz zu den in der Theorie des rotierenden Elektrons üblichen Annahmen bleibt also bei der Bewegung des Elektrons der Betrag seines Drehimpulses (und somit auch seines Magnetmoments) im allgemeinen nicht erhalten. Obwohl die relativen Änderungen des Drehimpulses des Elektrons in allen praktisch vorkommenden Feldern wohl verschwindend klein sein werden††, können diese Änderungen wegen der mit ihnen verbundenen meßbaren Änderungen der Rotationsenergie (der „magnetischen Zusatzenergie") des Elektrons nicht vernachlässigt werden.

Es folgt weiter aus den Gleichungen (38) und (41), daß die in § 1 erwähnte Annahme, die Größe der Zusatzenergie des Elektrons in einem „scheinbaren" Felde $\mathcal{H}^*$ sei halb so groß wie in einem „wirklichen" Felde gleicher Intensität, hinfällig ist: die „magnetische Zusatzenergie" des Elektrons ist dem in seinem Ruhsystem gemessenen Magnetfeld proportional, unabhängig davon, ob das in dem Ruhsystem des Atomkerns gemessene Feld rein elektrisch oder auch teilweise magnetisch ist. Es

† Diese Verhältnisse sind den aus der Theorie des Paramagnetismus bekannten vollkommen analog: bei der Entstehung des Magnetfeldes setzt eine Präzession der Elektronenbahnen ein, wodurch eine Änderung der kinetischen Energie des Elektrons verursacht wird, die der potentiellen Energie $-\mathcal{M}\mathcal{H}$ eines der Elektronenbahn äquivalenten magnetischen Dipols $\mathcal{M}$ gleich ist.

†† Es folgt nämlich aus (42') $\frac{\Delta\dot{\Theta}}{\dot{\Theta}^0}=-\frac{C.\Delta H_\Theta}{B\dot{\Theta}_0}=-2\lambda.\Delta H_\Theta$, wo H_Θ die in der Richtung von $\dot{\Theta}$ genommene Komponente der Feldstärke bedeutet und λ von der Größenordnung 10^{-19} CGS-Einheiten ist (vgl. Anmerkung auf S. 215).

entsteht somit die Frage, wie die bekannten spektroskopischen Tatsachen, die zu der erwähnten Annahme geführt haben, in Wirklichkeit zu erklären sind (vgl. § 1).

§ 8. Die Präzession der Rotationsachse. Vernachlässigt man auf der linken Seite der Gleichung (37) die in β quadratischen Glieder, so erhält man unter Beachtung von (23) und (33')

$$P\frac{d\Theta}{dt} - B\left(\dot{\Theta}\frac{d\beta}{dt}\right)\beta = [MH] + E(M\beta) - \beta(ME) - C\frac{dH}{dt}$$

oder

$$B\frac{d\Theta}{dt} - B\left(\dot{\Theta}\frac{d\beta}{dt}\right)\beta = [MH] - C\frac{dH}{dt}. \tag{43}$$

Wir betrachten nun den Fall, daß das Elektron sich um einen Atomkern in einem schwachen äußeren Magnetfeld H bewegt. Wir vernachlässigen in erster Näherung die durch die magnetischen Kräfte bedingte Störung der Translationsbewegung des Elektrons und setzen somit

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{e}{cm_0}E. \tag{44}$$

Es sei der Drehimpuls des Elektrons mit S:

$$S = B\dot{\Theta}, \tag{45}$$

und das Verhältnis von M zu S mit $\varkappa$:

$$\frac{M}{S} = \frac{C}{B} = \varkappa, \tag{46}$$

bezeichnet. In der Theorie des rotierenden Elektrons wird, wie bekannt, angenommen, daß

$$\varkappa = \frac{e}{cm_0} \tag{46'}$$

ist. Somit ergibt sich aus (44) und (46)

$$B\left(\dot{\Theta}\frac{d\beta}{dt}\right)\beta = \frac{e}{cm_0}B(\dot{\Theta}E)\beta = (ME)\beta.$$

Setzt man diesen Wert in (43) ein, so erhält man unter Vernachlässigung des kleinen Korrektionsgliedes auf der rechten Seite

$$\frac{dS}{dt} = [MH] + \beta(EM). \tag{47}$$

Das erste Glied rechts ist dem Drehmoment der auf das Elektron wirkenden Magnetkräfte gleich, das zweite aber trägt der Tatsache Rechenschaft, daß sogar bei einer translatorischen (im Sinne von Fermi)

Bewegung des Elektrons die auf ein festes Koordinatensystem bezogene Richtung seines Impulsmoments infolge der Krümmung der Elektronenbahn sich fortwährend ändern muß. Bei einer periodischen Bewegung des Elektrons hebt dieses Glied gerade die Hälfte des von dem „scheinbaren" Magnetfeld $H^* = -[\beta E]$ herrührenden Drehmoments auf.

Vernachlässigt man nämlich die während eines vollen Umlaufs des Elektrons um den Kern stattfindenden Änderungen seines Impulsmoments, so gilt

$$\overline{\frac{d}{dt}\{\beta(M\beta)\}} = \overline{\frac{d\beta}{dt}(M\beta)} + \overline{\beta\left(M\frac{d\beta}{dt}\right)} = 0,$$

wo die Überstreichung die Mittelwertbildung für eine (ungestörte) Umlaufsperiode bedeutet. Es folgt

$$\overline{\left[M\left[\beta\frac{d\beta}{dt}\right]\right]} = \overline{\beta\left(M\frac{d\beta}{dt}\right)} - \overline{\frac{d\beta}{dt}(M\beta)} = 2\overline{\beta\left(M\frac{d\beta}{dt}\right)}$$

oder, unter Beachtung von (44) und (1):

$$\overline{\beta(ME)} = \tfrac{1}{2}\overline{[M[\beta E]]} = -\tfrac{1}{2}\overline{[MH^*]}.$$

Somit ergibt sich aus (47)

$$\overline{\frac{dS}{dt}} = \overline{[MH]} + \tfrac{1}{2}\overline{[MH^*]}. \tag{48}$$

Diese Beziehung bildet die Vervollständigung der Thomasschen Gleichung (2) und stimmt mit der Frenkelschen Gleichung (17) (l. c.) vollkommen überein. Die Präzessionsgeschwindigkeit des Elektrons in einem „scheinbaren" Felde H^* ist also halb so groß wie in einem „wirklichen" Felde gleicher Intensität, obwohl, wie wir in § 8 gesehen haben, die magnetische Energie des Elektrons in „scheinbaren" und in „wirklichen" Feldern gleicher Intensität gleich groß ist†.

† Bei der Berechnung der Präzession (aber nicht der Energie!) können die Änderungen der Rotationsgeschwindigkeit des Elektrons vernachlässigt werden. Streicht man das relativ kleine Glied $\frac{d}{d\tau}\left(F^*_{ij}\frac{dx^j}{ds}\right)$ in der letzten Klammer der Gleichung (36), von dem diese Änderungen herrühren, ersetzt man in (30) m_0' durch m_0, und nimmt man die Gültigkeit der Beziehung (46′) an, so können die Bewegungsgleichungen (30) und (36) nach einigen Umformungen folgendermaßen geschrieben werden:

$$-cm_0\frac{d}{d\tau}\frac{dx_k}{ds} = \frac{e}{c}F_{ki}\dot{x}^i + R_k, \tag{49}$$

$$-cm_0\frac{d}{d\tau}M_k = \frac{e}{c}F_{ki}M^i\frac{ds}{d\tau} - \frac{dx_k}{ds}(M^r R_r), \tag{49'}$$

wo

$$R_r = \frac{1}{c}\frac{\partial F^*_{ij}}{\partial x^r}M^i\dot{x}^j$$

gesetzt ist.

§ 9. Die Erhaltung des gesamten Impulsmoments. Es sei das der Bewegung des Elektronenschwerpunktes entsprechende Impulsmoment mit K bezeichnet:

$$K = \frac{m_0' [rv]}{\sqrt{1-\beta^2}} = c\gamma m_0' [r\beta]. \tag{50}$$

Aus (35) folgt

$$\frac{dK}{dt} = e[rE'] + [r \cdot \operatorname{grad}\{MH' - (M\beta)(H'\beta)\}]. \tag{51}$$

Betrachten wir den Fall, daß das Elektron sich in einem radialen elektrischen Felde bewegt, so wird

$$E' = E = \psi(r)\, r, \quad H' = -[\beta E] = \psi(r)\,[r\beta]$$

und

$$\operatorname{grad}\{MH' - (M\beta)(H'\beta)\} = (r[\beta M])\frac{\partial \psi}{\partial r}\frac{r}{r} + \psi(r)\,[\beta M].$$

Somit ergibt sich aus (51)

$$\frac{dK}{dt} = \psi(r)\,[r[\beta M]] = [E[\beta M]]. \tag{52}$$

Das Impulsmoment der Schwerpunktsbewegung wird also bei der Bewegung des rotierenden Elektrons sogar in radialen elektrischen Feldern nicht erhalten. Wohl aber bleibt die über eine (ungestörte) Umlaufsperiode des Elektrons gemittelte Summe von K und des Impulsmoments S seiner Eigenrotation wenigstens in erster Näherung konstant.

Es folgt nämlich aus (48) und (52) bei $H = 0$

$$\frac{d}{dt}(K + \overline{S}) = [E[\beta M]] + \tfrac{1}{2}\overline{[MH^*]}.$$

Andererseits läßt sich unter Benutzung der Beziehung (44) zeigen†, daß

$$\overline{[E[\beta M]]} = \tfrac{1}{2}\overline{[M[\beta E]]} = -\tfrac{1}{2}\overline{[MH^*]}$$

ist. Es gilt also

$$\overline{\frac{d}{dt}(K + S)} = 0. \tag{53}$$

Es sei bemerkt, daß auch nach der Diracschen Theorie des Elektrons†† weder K noch S, wohl aber deren Summe bei der Bewegung des Elektrons in radialen elektrischen Feldern konstant bleibt.

---

† Den Beweis siehe bei Frenkel, l. c. S. 252.

†† P. A. M. Dirac, l. c. I.

Die vorliegende Mitteilung bildet eine Ausarbeitung einer von den während meines Aufenthalts in Leiden (1928) begonnenen Untersuchungen, und ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem „Lorentzfond", dessen Einladung und Unterstützung meinen Aufenthalt in Leiden ermöglicht haben, und den Herren Prof. P. Ehrenfest und A. D. Fokker für viele fördernde Besprechungen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Moskau, Inst. d. theor. Phys. d. ersten Staatsuniv., Februar 1929.

Zur Theorie des Lichtes.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Gut Łazin (Polen).

(Eingegangen am 27. März 1929.)

Es wird eine Verallgemeinerung der Maxwellschen Gleichungen vorgeschlagen und gezeigt, daß diese verallgemeinerten Gleichungen das Verhalten des Lichtes in materiellen Medien richtig wiedergeben.

1. Die Ausbreitung des Lichtes in einem von Materie freien Raume wird durch die bekannten Maxwellschen Feldgleichungen beschrieben:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \vec{H}; \quad \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \vec{E}. \tag{a}$$

Wenn man in diesen Gleichungen die Operatoren

$$\frac{\partial}{\partial t}; \quad \frac{\partial}{\partial x}; \quad \frac{\partial}{\partial y}; \quad \frac{\partial}{\partial z},$$

die mit der elektrischen Feldstärke multipliziert sind, durch die Operatoren

$$\frac{\partial}{\partial t} - \frac{2\pi i \varphi}{hc}; \quad \frac{\partial}{\partial x} + \frac{2\pi i a_x}{hc}; \quad \frac{\partial}{\partial y} + \frac{2\pi i a_y}{hc}; \quad \frac{\partial}{\partial z} + \frac{2\pi i a_z}{hc}$$

ersetzt, so bekommt man Gleichungen, welche die Ausbreitung des Lichtes in materiellen Medien beschreiben können.

Auf dem erwähnten Wege erhaltene Feldgleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{2\pi i \varphi}{hc}\cdot\vec{E} &= \operatorname{rot} \vec{H}; \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= -\operatorname{rot} \vec{E} - \frac{2\pi i}{hc}[\vec{a}\vec{E}]. \end{aligned}\right\} \tag{b}$$

Wenn man mit ψ das skalare Potential eines dem Lichte fremden elektromagnetischen Feldes und mit $\vec{\mathfrak{A}}$ das Vektorpotential desselben Feldes bezeichnet, so bedeutet φ die potentielle Energie, welche dem skalaren Potential ψ entspricht, und $\vec{a}$ berechnet sich aus $\vec{\mathfrak{A}}$ in derselben Weise wie φ aus ψ.

Da wir dem Lichtquant ein elektrisches Moment

$$\vec{m} = \frac{h\nu}{E^2}\vec{E} \tag{c}$$

zuschreiben, so haben wir für φ und $\vec{a}$ folgende Ausdrücke:

$$\varphi = +(\vec{m}, \nabla\psi); \quad \vec{a} = +(\vec{m}, \nabla\vec{\mathfrak{A}}). \tag{d}$$

Weiter unten werden einige Anwendungen der Gleichungen (b) gemacht; es wird nämlich gezeigt, daß konstante elektrische und magnetische Felder das Licht in seiner Ausbreitung nicht stören, und daß die Gleichungen (b) das Verhalten des Lichtes in materiellen Medien richtig wiedergeben.

2. Wir gehen jetzt zur Berechnung der Wellengleichung des Lichtes in einem äußeren konstanten elektrostatischen Felde von der Intensität E_0 über.

Da hier

$$m = \frac{h\nu}{E}; \qquad \nabla \psi = -\vec{E}_0$$

ist, so folgt für φ:

$$\varphi = \frac{h\nu E_0}{E} \cos(\vec{E}, \vec{E}_0).$$

Wenn wir

$$\frac{E_x}{E} = l; \qquad \frac{E_y}{E} = m; \qquad \frac{E_z}{E} = n$$

setzen, so läßt sich φ schreiben

$$\varphi = \frac{h\nu}{E}(E_{0x} l + E_{0y} m + E_{0z} \cdot n).$$

Durch Einsetzen in (b) erhalten wir

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{2\pi i \nu}{c}\vec{j}(E_{0x} l + E_{0y} m + E_{0z} \cdot n) = \operatorname{rot} \vec{H};$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \vec{E},$$

wo

$$\vec{j} = \frac{\vec{E}}{E}.$$

Daraus erhält man für konstante Werte von E_0 die folgenden zwei Wellengleichungen:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \vec{E} = 0; \qquad \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} - \nabla^2 \vec{H} = 0,$$

welche zeigen, daß das konstante elektrostatische Feld keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Lichtes hat.

Um dieselbe Rechnung im Falle konstanter magnetischer Felder auszuführen, setzen wir

$$H_x = H_y = 0; \qquad H_z = H_0.$$

Das entsprechende Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ lautet:

$$\mathfrak{A}_x = 0; \qquad \mathfrak{A}_y = H_0 x; \qquad \mathfrak{A}_z = 0.$$

Aus der Relation

$$\vec{a} = (\vec{m}, \nabla \vec{\mathfrak{A}})$$

folgt:

$$a_x = 0; \qquad a_y = m_x \cdot H_0 = \frac{h\nu}{E_0} \cdot l \cdot H_0; \qquad a_z = 0.$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke von a_x, a_y, a_z in (b) erhalten wir

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \vec{H};$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial H_x}{\partial t} - \frac{2\pi i \nu}{c} \ln H_0 = -\operatorname{rot}_x \vec{E}; \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\operatorname{rot}_y \vec{E};$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial H_z}{\partial t} + \frac{2\pi i \nu}{c} l^2 H_0 = -\operatorname{rot}_z \vec{E},$$

wo $\frac{E_x}{E} = l$ gesetzt ist.

Entsprechende Wellengleichungen lauten:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{H}; \qquad \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E},$$

woraus derselbe Schluß folgt wie im Falle konstanter elektrischer Felder.

3. In einer früher veröffentlichten Arbeit* wurde das Verhalten des Lichtes in isotropen durchsichtigen Medien auf Grund der Gleichungen (b) untersucht.

Hier wird auf Grund derselben Gleichungen das Verhalten des Lichtes in anisotropen durchsichtigen Medien und besonders in durchsichtigen Kristallen ermittelt.

So wie früher wird angenommen, daß das äußere elektrische Feld im Innern des anisotropen Mediums von den elektrischen Momenten der Moleküle hervorgerufen wird, und daß diese Momente durch das elektrische Feld des Lichtes induziert sind.

Wenn man von den magnetischen Eigenschaften absieht, also $\vec{a} = 0$ setzt, so folgt aus (b):

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{2\pi i \varphi}{hc}\vec{E} = \operatorname{rot} \vec{H}; \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \vec{E}. \qquad \text{(e)}$$

---

* ZS. f. Phys. **51**, 443, 1928.

Wenn φ eine Konstante ist, wie sie es in der Folge sein wird, so können wir mit Berücksichtigung von

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 2\pi i \nu \vec{E}$$

den obenstehenden Gleichungen folgende Gestalt geben:

$$\frac{1 - \frac{\varphi}{h\nu}}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \operatorname{rot} \vec{H}; \quad \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot} \vec{E}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt, daß die Dielektrizitätskonstante k des Mediums

$$k = 1 - \frac{\varphi}{h\nu} \tag{f}$$

ist, und daß die Geschwindigkeit v der Lichtfortpflanzung durch den Ausdruck gegeben ist:

$$v = \frac{c}{\sqrt{k}} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{\varphi}{h\nu}}}. \tag{g}$$

Um v zu bestimmen, müssen wir φ kennen.

Wir werden φ zuerst für anisotrope durchsichtige Medien, welche aus neutralen Molekülen aufgebaut sind, berechnen.

Wir setzen voraus, daß die Anisotropie des Mediums von der Anisotropie der Moleküle abhängt.

Wenn man die Komponenten des elektrischen Moments eines solchen Moleküls mit p_x, p_y, p_z und die Komponenten des elektrischen Moments eines Lichtquants mit m_x, m_y, m_z bezeichnet, so lautet der Ausdruck der potentiellen elektrischen Energie eines Lichtquants gemäß der oben erwähnten Arbeit wie folgt:

$$= N_0 \int \frac{[p_x \cos(n,x) + p_y \cos(n,y) + p_z \cos(n,z)]\,[m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)]}{r^3} d\omega,$$

wo a, b, c die Koordinaten des Lichtquants, x, y, z die Koordinaten der Moleküle und N_0 die Dichte der Moleküle bezeichnen.

Für r haben wir

$$r^2 = (x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2.$$

Das Integral ist um eine das Lichtquant umgebende Fläche ω zu nehmen.

Wenn man statt neutraler Moleküle als Bausteine des anisotropen durchsichtigen Mediums positive und negative Ionen voraussetzt, so hat φ den oben gegebenen Ausdruck, wenn die Ionen elektrische Momente haben

und die Wirkungen positiver und negativer Ionen sich aufheben, was wir unten postulieren werden.

Weiter werden die Komponenten des elektrischen Moments eines positiven Ions mit p_x^+, p_y^+, p_z^+ und die Komponenten des elektrischen Moments eines negativen Ions mit p_x^-, p_y^-, p_z^- bezeichnet.

Da die Zahl der positiven Ionen der Zahl der negativen Ionen gleich ist, so folgt, daß

$$\varphi = \frac{N_0}{2} \times$$

$$\int \frac{[(p_x^+ + p_x^-)\cos(n,x) + (p_y^+ + p_y^-)\cos(n,y) + (p_z^+ + p_z^-)\cos(n,z)]\,[m_x(x-a) + m_y(y-b) + m_z(z-c)]}{r^3}\, d\omega.$$

Wenn die Integrationsfläche um den Punkt des Raumes, wo sich das Lichtquant befindet, symmetrisch ist, so lautet nach Ausrechnung der Ausdrücke von φ:

$$\varphi = -\varkappa \frac{N_0}{2}[(p_x^+ + p_x^-)\, m_x + (p_y^+ + p_y^-)\, m_y + (p_z^+ + p_z^-)\, m_z].$$

Ist die Integrationsfläche eine Kugelfläche, so haben wir $\varkappa = \frac{4\pi}{3}$; ist sie die Fläche eines Zylinders von unendlich großem Radius und einer Achse, welche parallel zu $\overrightarrow{p^+ + p^-}$ verläuft, so haben wir $\varkappa = 4\pi$.

Da gemäß Annahme die Momente p^+ und p^- von dem Lichtfeld induziert sind und die Ionen im Verhältnis zu ihren elektrischen Eigenschaften anisotrop sind, so können wir, wenn noch die Annahme gemacht wird, daß die Achsen x, y, z Hauptachsen der Anisotropie der positiven und negativen Ionen sind, folgende Annahmen über p^+ und p^- machen:

$$p_x^+ = \gamma_{1x} E_x; \quad p_y^+ = \gamma_{1y} E_y; \quad p_z^+ = \gamma_{1z} E_z;$$
$$p_x^- = \gamma_{2x} E_x; \quad p_y^- = \gamma_{2y} E_y; \quad p_z^- = \gamma_{2z} E_z;$$

wo E die Feldstärke des Lichtquants bedeutet.

Hat weiter $\overrightarrow{m}$ (elektrisches Moment des Lichtquants) die Richtung der Feldstärke E, so folgt, daß

$$m_x = h\nu \frac{E_x}{E^2}; \quad m_y = h\nu \frac{E_y}{E^2}; \quad m_z = h\nu \frac{E_z}{E^2}.$$

Setzen wir die obenstehenden Ausdrücke von p_s^+, p_s^- und m_s in den Ausdruck von φ ein, so erhalten wir, da

$$\gamma_{1x} + \gamma_{2x} = 2\gamma_x; \quad \gamma_{1y} + \gamma_{2y} = 2\gamma_y; \quad \gamma_{1z} + \gamma_{2z} = 2\gamma_z;$$
$$\frac{E_x}{E} = l; \quad \frac{E_y}{E} = m; \quad \frac{E_z}{E} = n$$

gesetzt sind, den folgenden Ausdruck von φ:

$$\varphi = -\varkappa N_0 h \nu [\gamma_x l^2 + \gamma_y m^2 + \gamma_z n^2].$$

Aus (g) finden wir für die Dielektrizitätskonstante $k(l, m, n)$ des Mediums:

$$k(l, m, n) = 1 + \varkappa N_0 (\gamma_x l^2 + \gamma_y m^2 + \gamma_z n^2)$$

oder

$$k(l, m, n) = k_x l^2 + k_y m^2 + k_z n^2, \tag{h}$$

wo

$$k_x = 1 + \varkappa N_0 \gamma_x; \quad k_y = 1 + \varkappa N_0 \gamma_y; \quad k_z = 1 + \varkappa N_0 \gamma_z \tag{i}$$

gesetzt ist.

Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v des Lichtes erhalten wir aus (g):

$$v^2(l, m, n) = \frac{c^2}{k_x l^2 + k_y m^2 + k_z n^2}. \tag{λ}$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit $v(l, m, n)$ hängt von der Richtung der elektrischen Komponenten des Lichtes ab.

Wenn man mit α, β, γ die Kosinusse der Wellennormale und mit l, m, n die Kosinusse der elektrischen Komponente des Lichtes bezeichnet, so haben wir, da die Wellennormale senkrecht zur elektrischen Komponente des Lichtes steht, folgende Relation zwischen α, β, γ und l, m, n:

$$\alpha l + \beta m + \gamma n = 0. \tag{k}$$

Aus (λ) erhalten wir

$$(c^2 - k_x v^2) l^2 + (c^2 - k_y v^2) m^2 + (c^2 - k_z v^2) n^2 = 0. \tag{λ'}$$

Die Gleichungen (k) und (λ') führen in bekannter Weise zu der Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{c^2 - k_x v^2} + \frac{\beta^2}{c^2 - k_y v^2} + \frac{\gamma^2}{c^2 - k_z v^2} = 0, \tag{Δ}$$

welche eine weitgehende Analogie mit der Gleichung der Fresnelschen Fläche

$$\frac{\alpha^2}{\frac{c^2}{k_x} - v^2} + \frac{\beta^2}{\frac{c^2}{k_y} - v^2} + \frac{\gamma^2}{\frac{c^2}{k_z} - v^2} = 0$$

zeigt.

Es ist selbstverständlich, daß alle Folgerungen, welche man aus der Fresnelschen Fläche ziehen kann, auch aus der Fläche (Δ) folgen.

4. Wir gehen jetzt zur Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v des Lichtes in einem Medium über, in welchem der Vektor $\vec{a} \neq 0$ ist.

Da φ bekannt ist, so bleibt nur der Vektor $\vec{a}$ zur Berechnung übrig.

Für die Existenz des Vektors $\vec{a}$ sind die rotierenden Elektronen, welche sich in jedem Molekül befinden, verantwortlich.

Der Einfachheit wegen werden wir im folgenden nur ein kreisendes Elektron in jedem Molekül voraussetzen.

Für das Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ haben wir folgenden Ausdruck:

$$\vec{\mathfrak{A}} = \frac{e}{c}\frac{\vec{v}}{r}.$$

Wenn wir mit a, b, c die Koordinaten eines Punktes im Innern des Mediums bezeichnen und mit x_0, y_0, z_0 die Koordinaten des Zentrums der Kreisbahn des rotierenden Elektrons in jedem Molekül des Mediums, so haben wir, wenn ξ, η, ζ die Koordinaten der Elektronen in bezug auf den Punkt $x_0\, y_0\, z_0$ sind, für r und $\vec{\mathfrak{A}}$ folgende Ausdrücke:

$$r^2 = (x_0 - a + \xi)^2 + (y_0 - b + \eta)^2 + (z_0 - c + \zeta)^2;$$

$$\vec{\mathfrak{A}} = \frac{e}{c}\frac{\vec{v}}{r_0} - \frac{e}{c}\cdot\frac{x_0(\vec{\xi v}) + y_0(\vec{\eta v}) + z_0(\vec{\zeta v})}{r_0^3},$$

wo

$$r_0^2 = (x_0 - a)^2 + (y_0 - b)^2 + (z^0 - c)^2.$$

Da $\vec{v}$ die Geschwindigkeit eines rotierenden Elektrons ist, so ist sein Mittelwert gleich Null:

$$\overline{\vec{v}} = 0.$$

Durch Einsetzen der Mittelwerte in den Ausdruck von $\vec{\mathfrak{A}}$ erhalten wir

$$\vec{\mathfrak{A}} = -\frac{e}{c}\cdot\frac{x_0\overline{(\vec{\xi v})} + y_0\overline{(\vec{\eta v})} + z_0\overline{(\vec{\zeta v})}}{r_0^3}$$

oder

$$\vec{\mathfrak{A}} = \frac{e}{c}\left\{\overline{(\vec{\xi v})}\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial x_0} + \overline{(\vec{\eta v})}\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial y_0} + \overline{(\vec{\zeta v})}\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial z_0}\right\}.$$

Ist N_0 die Dichte der Moleküle des Mediums, so haben wir für das Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ des ganzen Mediums im Punkte a, b, c folgenden Ausdruck:

$$\vec{\mathfrak{A}} = N_0\frac{e}{c}\int_\tau\left\{\overline{(\vec{\xi v})}\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial x_0} + \overline{(\vec{\eta v})}\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial y_0} + \overline{(\vec{\zeta v})}\frac{\partial\frac{1}{r_0}}{\partial z_0}\right\}d\tau.$$

Durch Anwendung des Greenschen Satzes erhalten wir

$$\vec{\mathfrak{A}} = N_0\frac{e}{c}\int_\omega\frac{\overline{(\vec{\xi v})}\cos(n,x) + \overline{(\vec{\eta v})}\cos(n,y) + \overline{(\vec{\zeta v})}\cos(n,z)}{r_0}d\omega$$

$$-\frac{e}{c}\int_\tau\frac{\left\{\frac{\partial}{\partial x_0}[N_0\overline{(\vec{\xi v})}] + \frac{\partial}{\partial y_0}[N_0\overline{(\vec{\eta v})}] + \frac{\partial}{\partial z_0}[N_0\overline{(\vec{\zeta v})}]\right\}}{r_0}d\tau.$$

Für $\vec{a}$ folgt aus der Definition dieser Größe

$$\vec{a} = N_0 \frac{e}{c} \int_\omega \frac{[(\vec{\xi v})\cos(n,x)+(\vec{\eta v})\cos(n,y)+(\vec{\zeta v})\cos(n,z)][m_x(x_0-a)+m_y(y_0-b)+m_z(z_0-c)}{r_0^3} d\omega$$

$$- \frac{e}{c} \int_\tau \frac{\left\{\frac{\partial}{\partial x_0}[N_0(\vec{\xi v})]+\frac{\partial}{\partial y_0}[N_0(\vec{\eta v})]+\frac{\partial}{\partial z_0}[N_0(\vec{\zeta v})]\right\}[m_x(x_0-a)+m_y(y_0-b)+m_z(z_0-c)]}{r_0^3} d\tau.$$

Da im Unendlichen $N_0 = 0$ ist, so verschwindet das Flächenintegral, welches über eine in unendlicher Entfernung sich befindende Fläche erstreckt ist.

Da weiter das Raumintegral wegen der Symmetrie verschwindet, so bleibt für $\vec{a}$ der Ausdruck

$$\vec{a} = N_0 \frac{e}{c} \int_\omega \frac{[(\vec{\xi v})\cos(n,x)+(\vec{\eta v})\cos(n,y)+(\vec{\zeta v})\cos(n,z)][m_x(x_0-a)+m_y(y_0-b)+m_z(z_0-c)]}{r_0^3} d\omega,$$

wo das Flächenintegral über eine um den Punkt (a, b, c) symmetrische Fläche zu nehmen ist.

Auf Grund einer ähnlichen Rechnung wie in der erwähnten Arbeit erhalten wir

$$\vec{a} = -\varkappa N_0 (\vec{p}_x m_x + \vec{p}_y m_y + \vec{p}_z m_z),$$

da

$$\vec{p}_x = \frac{e}{c}(\vec{\xi v}); \qquad \vec{p}_y = \frac{e}{c}(\vec{\eta v}); \qquad \vec{p}_z = \frac{e}{c}(\vec{\zeta v})$$

gesetzt ist.

$\varkappa$ erhält dieselben Zahlenwerte wie früher. Es sei ξ_0, η_0, ζ_0 ein Achsensystem, welches mit der Bahn eines rotierenden Elektrons fest verbunden ist, und wir orientieren dies Achsensystem so, daß die Achse ζ_0 normal zur Ebene der Bahn gerichtet ist.

Wir bezeichnen 1. mit $\xi_{1x}, \xi_{1y}, \xi_{1z}$ die Kosinusse der Winkel, welche die ξ_0-Achse mit ξ, η, ζ oder x, y, z bildet, 2. mit $\eta_{1x}, \eta_{1y}, \eta_{1z}$ die Kosinusse der Winkel, welche zwischen der η_0-Achse und x, y, z, 3. mit $\zeta_{1x}, \zeta_{1y}, \zeta_{1z}$ die Kosinusse der Winkel, welche die ζ_0-Achse mit x, y, z bildet.

Wenn wir dann

$$\xi_0 = \varrho_0 \cos \omega t; \qquad \eta_0 = \varrho_0 \sin \omega t$$

setzen, so erhalten wir für ξ, η, ζ:

$$\xi = \varrho_0 [\xi_{1x} \cos \omega t + \eta_{1x} \sin \omega t];$$
$$\eta = \varrho_0 [\xi_{1y} \cos \omega t + \eta_{1y} \sin \omega t];$$
$$\zeta = \varrho_0 [\xi_{1z} \cos \omega t + \eta_{1z} \sin \omega t];$$

und daraus für v_x, v_y, v_z:

$$v_x = -\varrho_0 \omega [\xi_{1x} \sin \omega t - \eta_{1x} \cos \omega t];$$
$$v_y = -\varrho_0 \omega [\xi_{1y} \sin \omega t - \eta_{1y} \cos \omega t];$$
$$v_z = -\varrho_0 \omega [\xi_{1z} \sin \omega t - \eta_{1z} \cos \omega t].$$

Aus diesen Ausdrücken erhalten wir:

$$\overline{\xi v_x} = 0; \quad \overline{\xi v_y} = \tfrac{1}{2} \varrho_0^2 \omega [\vec{\xi}_1 \vec{\eta}_1]_x; \quad \overline{\xi v_z} = -\tfrac{1}{2} \varrho_0^2 \omega [\vec{\xi}_1 \vec{\eta}_1]_y;$$
$$\overline{\eta v_x} = -\tfrac{1}{2} \varrho_0^2 \omega [\vec{\xi}_1 \vec{\eta}_1]_z; \quad \overline{\eta v_y} = 0; \quad \overline{\eta v_z} = \tfrac{1}{2} \varrho_0^2 \omega [\vec{\xi}_1 \vec{\eta}_1]_x;$$
$$\overline{\zeta v_x} = \tfrac{1}{2} \varrho_0^2 \omega [\vec{\xi}_1 \vec{\eta}_1]_y; \quad \overline{\zeta v_y} = -\tfrac{1}{2} \varrho_0^2 \omega [\vec{\xi}_1 \vec{\eta}_1]_x; \quad \overline{\zeta v_z} = 0.$$

Wenn wir

$$\frac{1}{2} \frac{e}{c} \varrho^2 \omega = \mu$$

setzen, so finden wir für die Komponente

p_{xx}, p_{xy}, p_{xz} des Vektors $\vec{p}_x$;
p_{yx}, p_{yy}, p_{yz} „ „ $\vec{p}_y$;
p_{zx}, p_{zy}, p_{zz} „ „ $\vec{p}_z$

folgende Ausdrücke:

$$p_{xx} = 0; \quad p_{xy} = \mu_z; \quad p_{xz} = -\mu_y;$$
$$p_{yx} = -\mu_z; \quad p_{yy} = 0; \quad p_{yz} = \mu_x;$$
$$p_{zx} = \mu_y; \quad \mu_{zy} = -\mu_x; \quad p_{zz} = 0.$$

μ_x, μ_y, μ_z sind die Komponenten eines magnetischen Moments, welches im Mittel jedem Molekül oder jedem Ion nach Richtung und Größe zugeschrieben werden kann.

Durch Einsetzen dieser Werte in den Ausdruck von $\vec{a}$ erhalten wir

$$\vec{a} = \varkappa N_0 [\vec{m}, \vec{\mu}],$$

wo $\vec{\mu}$ das mittlere magnetische Moment eines Moleküls ist.

Da

$$[\vec{a}, \vec{E}] = \varkappa N_0 \left[[\vec{m}, \vec{\mu}] \vec{E} \right] = \varkappa N_0 \{\vec{\mu} (\vec{E} \vec{m}) - \vec{m} (\vec{E} \vec{\mu})\}$$

und

$$(\vec{E}, \vec{m}) = h \nu; \qquad \vec{m} (\vec{E}, \vec{\mu}) = \vec{j} \cdot h \nu \left(\mu_x \frac{E_x}{E} + \mu_y \frac{E_y}{E} + \mu_z \frac{E_z}{E} \right)$$

gilt, wo

$$\vec{j} = \frac{\vec{E}}{E}$$

gesetzt ist, so lauten die Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes des Lichtes in einem materiellen Medium:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{2\pi i \nu}{c} \varkappa N_0 (\gamma_x l^2 + \gamma_y m^2 + \gamma_z n^2)\vec{E} = \operatorname{rot}\vec{H};\\ &\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \frac{2\pi i \nu}{c} \varkappa N_0 \vec{\mu}\\ &\qquad + \frac{2\pi i \nu}{c} \vec{j}\,(\mu_x l + \mu_y m + \mu_z n)\varkappa N_0 = -\operatorname{rot}\vec{E}. \end{aligned}\right\} \quad (\chi)$$

Sind die mittleren Momente μ durch die magnetische Feldstärke H des Lichtfeldes induziert, so können wir

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{H} \quad (\varsigma)$$

setzen $\left(\text{im Falle von Paramagnetismus } \vec{\mu} = \frac{1}{3}\frac{\mu_0^2}{kT}\cdot\vec{H}\right)$.

Da

$$(\vec{E}, \vec{H}) = 0,$$

so erhalten wir durch Einsetzen des Ausdrucks (ς) von μ in (χ) folgende Gleichungen des Feldes:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{2\pi i \nu}{c} \varkappa N_0 (\gamma_x l^2 + \gamma_y m^2 + \gamma_z n^2)\vec{E} = \operatorname{rot}\vec{H};\\ &\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \frac{2\pi i \nu}{c} \varkappa N_0 \alpha \vec{H} = -\operatorname{rot}\vec{E}. \end{aligned}\right\} \quad (\chi')$$

Wenn man in (χ')

$$(\vec{E}, \vec{H}) = (\vec{E}_0, \vec{H})\, e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{x\alpha + y\beta + z\gamma}{v}\right)}$$

einführt und bemerkt, daß

$$\left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}\right) = 2\pi i \nu (\vec{E}, \vec{H})$$

sei, so erhalten wir aus (χ') die Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes in materiellen Medien in gewöhnlicher Form:

$$\frac{k}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \operatorname{rot}\vec{H}; \qquad \frac{\sigma}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot}\vec{E},$$

wo

$$k = 1 + \varkappa N_0 (\gamma_x l^2 + \gamma_y m^2 + \gamma_z n^2)$$

die Dielektrizitätskonstante des Mediums und

$$\sigma = 1 + \varkappa N_0 \alpha$$

die magnetische Konstante des Mediums ist.

Kritische Potentiale der CH_4-Molekel.

Bemerkung zu der Arbeit von Hogness und Kvalnes*.

Von **E. Pietsch** und **G.-M. Schwab.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. März 1929.)

Für die Energiestufe von 15,40 Volt der CH_4-Molekel sind folgende Möglichkeiten vorhanden: Entweder die bei diesem Potential von G.-M. Schwab und E. Pietsch beobachtete Spaltung gemäß $CH_4 = C + 2H_2$ und das von Hogness und Kvalnes beobachtete Auftreten von CH_3^+-Ionen sind als koordinierte voneinander unabhängige Vorgänge aufzufassen, oder aber der CH_4-Zerfall ist als schnell verlaufende Folgereaktion an das Auftreten der CH_3^+-Ionen geknüpft.

Hogness und Kvalnes* untersuchen massenspektroskopisch in einer von Hogness und Lunn** näher angegebenen Anordnung die kritischen Potentiale der CH_4-Molekel, wobei es in der Natur dieser Methode begründet liegt, daß sie nur das Auftreten von Ionen erkennen können. Um die durch die thermische Spaltung der CH_4-Molekel bedingten Spaltstücke H_2^+ und H^+ zu vermeiden, verwenden sie an Stelle einer Wolframkathode eine solche aus einer Nickel-Platinlegierung, die mit Oxyd bedeckt ist und die nach ihnen bei einer erheblich tieferen Temperatur, deren Absolutbetrag sie leider nicht angeben, die gleiche Elektronenausbeute geben und nur zum Auftreten der Ionen CH_4^+ und CH_3^+ führen soll. In keinem Falle erhielten sie jedoch bei dieser Anordnung H^+-Ionen. Die Verfasser bestimmen so für die CH_4-Molekel zwei kritische Potentiale bei 14,5 und 15,5 Volt.

Durch Aufnehmen der Stromspannungskurven nach der Gesamtstrommethode unter Verwendung einer möglichst punktförmig ausgebildeten Elektronenquelle hat 1927 der eine von uns zusammen mit G. Wilcke*** die kritischen Potentiale der CH_4-Molekel bestimmt, mit denen die von Hogness und Kvalnes gefundenen zahlenmäßig gut übereinstimmen, wie Tabelle 1 zeigt:

Tabelle 1.

Autoren	Erstes Potential		Zweites Potential	
	Wert in Volt	Deutung	Wert in Volt	Deutung
E. Pietsch u. G. Wilcke	$14{,}58 \pm 0{,}05$	$CH_4 = CH_4^+ + \ominus$	$15{,}40 \pm 0{,}05$	$CH_4 = C + 2H_2$
T. R. Hogness u. H. M. Kvalnes	14,5	$CH_4 = CH_4^+ + \ominus$	15,5	$CH_4 = CH_3^+ + H + \ominus$

* T. R. Hogness und H. M. Kvalnes, Phys. Rev. (2) **32**, 942, 1928.

** T. R. Hogness und Lunn, Phys. Rev. (2) **30**, 26, 1927; vgl. T. R. Hogness und R. W. Harkness, ebenda (2) **32**, 784, 1928.

*** E. Pietsch und G. Wilcke, ZS. f. Phys. **43**, 342, 1927.

Während die Autoren für das erste Potential die gleiche Deutung wie auch Pietsch und Wilcke geben, sehen sie das zweite Potential mit der Bildung von CH_3^+-Ionen, nicht aber mit der Spaltung der Gesamtmolekel verknüpft. Nun ist der Potentialwert von 15,4 Volt, wie früher von uns* gezeigt werden konnte, tatsächlich von einem Zerfall der CH_4-Molekel gemäß der Gleichung

$$CH_4 = C + 2H_2 \qquad (1)$$

begleitet. Das Auftreten von Kohlenstoff auf der Kathode wurde dabei besonders festgestellt. Die Untersuchung wurde damals so geleitet, daß

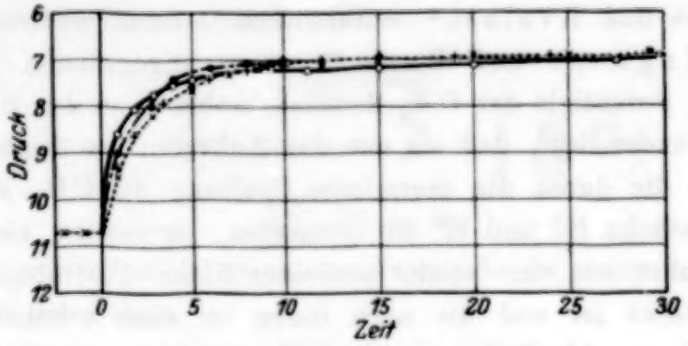


Fig. 1. Zersetzung von Methan.

——— Druck-Zeit-Kurve bei thermischer Zersetzung in heterogener Reaktion.
·-·-·- Druck-Zeit-Kurve bei elektrischer Spaltung durch 16,5 Volt-Elektronen in homogener Reaktion.
– – – – Druck-Zeit-Kurve bei elektrischer Spaltung durch 17,0 Volt-Elektronen in homogener Reaktion.
× Versuch 67, + Versuch 69 } thermische Zersetzung.
● Versuch 70, o Versuch 71 } elektrische Spaltung.

CH_4 in einer dort näher beschriebenen Weise sowohl nach einer Strömungs- als auch nach einer statischen Methode bei Drucken von etwa 10^{-2} cm einem von einer einseitig oxydbedeckten Platinelektrode ausgehenden Elektronenbombardement ausgesetzt wurde. Der hierdurch bedingte Zerfall, der der thermischen Zersetzung am Glühdraht superponiert und mit Drucksteigerung verbunden ist, wurde an einem Mc Leod-Manometer verfolgt. Es konnte nun, wie aus Fig. 1, die die Druckzunahme in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt, klar hervorgeht, festgestellt werden, daß eine Spaltung durch Elektronenstoß stattfindet*. Aus weiteren Versuchen wurde geschlossen, daß dieser Prozeß an das 15,4 Volt-Potential als untere Grenze gebunden ist. Diese Spaltung gemäß Gleichung (1) wurde als homogener CH_4-Zerfall angesprochen, da die Energie von

* G.-M. Schwab und E. Pietsch, ZS. f. Elektrochem. **32**, 430, 1926, sowie besonders E. Pietsch, Diss. Berlin 1926, S. 32.

15,4 Volt fast genau der auf anderem Wege für die Spaltung der CH_4-Molekel errechneten Energie von 369 kcal* entspricht.

Daß Hogness und Kvalnes diesen Vorgang nicht finden, kann daran liegen, daß ihre Methode nur die Feststellung von Ionen, dagegen nicht von ungeladenen Atomen und Molekülen, also auch nicht von H_2, gestattet. Es bleibt aber auch die Möglichkeit zu diskutieren, daß der Zerfall der CH_4-Molekel in Kohlenstoff und Wasserstoff erst als exotherm schnell verlaufende Folgereaktion an das Auftreten der bei 15,5 Volt nachgewiesenen CH_3^+-Ionen geknüpft ist. Das würde auch mit der von Kallmann** vertretenen Ansicht übereinstimmen, daß es energetisch unwahrscheinlich ist, daß durch einen Elektronenstoß eine Molekel in eine größere Zahl von Spaltstücken zerfällt. Prinzipiell sind folgende drei Folgereaktionen denkbar:

$$\text{I. } CH_3^+ + CH_4 = 2\,C + 3\,H_2 + H^+ - 15{,}0\text{ Volt}, \quad (2)$$

$$\text{II. } CH_3^+ + H_2 = C + 2\,H_2 + H^+ - 8{,}9\text{ Volt}, \quad (3)$$

$$\text{III. } CH_3^+ + H_{\text{adsorbiert}} + \ominus\,(\text{Kathode}) = C + 2\,H_2 + 13{,}4\text{ Volt}. \quad (4)$$

Die Reaktion III ist hierbei beim Stoß von CH_3^+-Ionen auf an der Kathode adsorbierten atomaren Wasserstoff ablaufend zu denken.

Unter diesen drei Reaktionsmöglichkeiten kommt nur die gemäß Gleichung (4) in Betracht, da die beiden anderen endotherm verlaufen, es sich aber nur um eine exotherme Folgereaktion handeln kann.

Es bleiben demnach für die Energiestufe von 15,4 Volt folgende Möglichkeiten: Entweder die beiden Vorgänge der direkten Spaltung gemäß Gleichung (1) und das Auftreten der CH_3^+-Ionen sind als koordinierte unabhängig voneinander verlaufende Prozesse möglich, oder aber der CH_4-Zerfall ist als schnell verlaufende Folgereaktion gemäß Gleichung (4) an das Auftreten der CH_3^+-Ionen gebunden. Auf jeden Fall aber tritt bei diesem Potentialwert eine Spaltung der CH_4-Molekel auf, deren Bruttoverlauf der Gleichung (1) entspricht.

Berlin und München, den 21. März 1929.

---

* E. Pietsch und G. Wilcke, l. c., S. 350.

** H. Kallmann, im Vortrag auf der Réunion Internationale de Chimie et Physique in Paris 1928. Erscheint demnächst im Sonderheft „L'Activation et la Structure des Molécules" des Journ. chim. phys.

Über die Intensität und Zusammensetzung der Strahlung von verschiedenen Punkten des Massenstrahlers.

Von **A. Glagolewa-Arkadiewa** in Moskau.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1929.)

Der Massenstrahler erzeugt kurze elektromagnetische Wellen an den beiden Eintrittsstellen der Zuleitungsfunken in die Vibrationsmasse und auch im Zwischenraum zwischen ihnen. Die größte Strahlungsenergie haben die Eintrittsstellen der Funken in die Masse. Die Strahlungsenergie hängt nicht von dem Stoff der Körner ab. Die Zusammensetzung der Strahlung an verschiedenen Punkten des Massenstrahlers ist verschieden. Die optischen Anordnungen von kleineren Dimensionen tragen dazu bei, die kürzeren Wellen zum Vorschein kommen zu lassen.

1. Einleitung. Den strahlenden Teil des Massenstrahlers stellen die Eintrittsstellen A und B der zuleitenden Funken in die Vibrationsmasse des Radreifens dar und auch der dunkle Zwischenraum M zwischen ihnen (Fig. 1). Das ergibt sich aus dem Umstand, daß es beim Arbeiten mit ultrahertzschen Wellen notwendig war, das Thermoelement mit der Abbildung irgend eines Punktes der genannten Teile in Koinzidenz zu bringen. Es zeigt sich, daß die Strahlungsenergie an verschiedenen Teilen nicht dieselbe ist. Die Untersuchung der generierenden Teile des Strahlers vom Standpunkt der Intensität und Zusammensetzung der Strahlung in verschiedenen Punkten des Massenstrahlers erscheint deshalb als wesentlich wichtig im Hinblick auf eine richtige Ausnutzung dieser Quelle der elektromagnetischen Wellen.

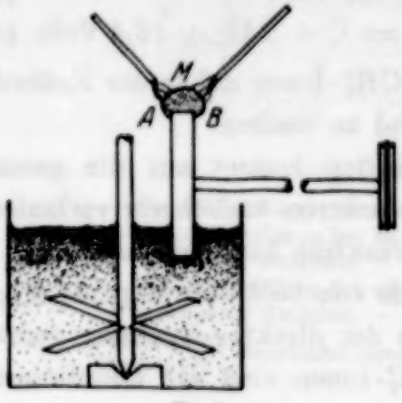


Fig. 1.

I. Teil*.

2. Anordnung und Apparate. Vorliegende Untersuchung wurde mit einer Anordnung ausgeführt, die kleiner als die frühere war und eine gute Optik hatte**. Die Hohlspiegel S_1 und S_2 (Fig. 2) aus Spiegel-

* Vorgetragen auf dem V. Kongreß der Physikalischen Assoziation in Moskau, im Dezember 1926.

** Die photographischen Aufnahmen der neueren und der alten Anordnung und der neuen Form des Massenstrahlers wurden in Popular Radio, November 1925, S. 463 und 464 und Radio News, September 1926, S. 218 angeführt.

legierung hatten eine Brennweite von 25 cm und einen Durchmesser von 15 cm. Die Strahlen des Massenstrahlers M, der sich im Brennpunkt F des Spiegels S_1 befindet, gehen durch die Öffnung O des Planspiegels S, der einen Neigungswinkel gegen den Horizont von 45° bildet. Vom Hohlspiegel S_1 reflektiert, fallen die Strahlen als Parallelbündel auf die Vorderseite des Planspiegels S und werden von hier auf den zweiten Hohlspiegel S_2 reflektiert, welcher sie im Brennpunkt F konzentriert. Der Spiegel S war aus einer dicken Spiegelglasplatte angefertigt, die an der vorderen Seite stark versilbert war; die Öffnung im Spiegel O war durch ein dünnes Glimmerblättchen verdeckt, das zum Schutze der optischen Teile der Anordnung vor dem Herausfallen der Metallteilchen während der Arbeit des Massenstrahlers diente. In CD befand sich ein beweglicher Schirm; man zog ihn bei der Messung der Energie der Wellen, die auf das Thermoelement in F fielen, auf.

Das System des Planspiegels S und des Hohlspiegels S_1 konnte durch die Quarzlinse L ersetzt werden, wie es durch die punktierte Linie (Fig. 2) gezeigt ist. Die Brennweite der Quarzlinse betrug 13 cm und ihr Durchmesser 7,1 cm.

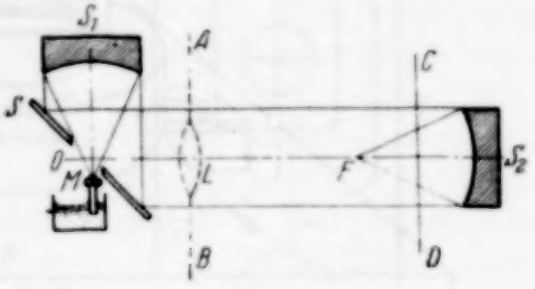


Fig. 2.

Der Massenstrahler stellte einen besonderen Apparat dar, der zusammen mit den Spiegeln S und S_1 auf einer gemeinsamen Platte montiert war. In der Holzfassung A (Fig. 3) ist ein Glastrog für die Vibrationsmischung B eingefügt. Auf dem Metallrahmen C sind zwei Achsen zur Drehung des Rührers M und des Rädchens K befestigt. Auf demselben Rahmen sind zwei Isolationsgestelle aus Hartgummi D mit den beweglichen Drahthaltern und Drähten JJ montiert; die letzteren leiten die Funken dem strahlenden Teile zu. Der ganze Strahler mit der Fassung A ist vom gemeinsamen Untergestell G durch drei Ebonitfüße Z isoliert. Solche Konstruktion des Massenstrahlers erlaubt es, ziemlich schnell während der Arbeit verschiedene Manipulationen mit ihm vorzunehmen. Für die Vibrationsmasse wurden verschiedene Metallkörnchen genommen: Aluminiumspäne von verschiedener Größe und Zinkkristalle; als flüssiges Dielektrikum diente immer Maschinenöl.

Die Strahlungsenergie wurde immer mit drei Thermoelementen von verschiedenem Typ, T_1, T_2 und T_3, gemessen. T_1 und T_3 sind schon

früher beschrieben*; T_2 besteht aus einem eisernen und einem Konstantandrähtchen, jedes von 0,018 mm Durchmesser und von 1 mm Länge, die in einen Verband zusammengelötet sind (Fig. 4). Die Länge der Lötstelle betrug 0,08 mm. Als Fortsetzung der Drähtchen befinden sich an beiden Seiten zwei Schaufelchen $\alpha\alpha$, jedes 10 mm lang. Das Thermoelement, wie es die punktierte Linie in der Figur zeigt, ist mit einer Metallplatte P bedeckt, die für den Zutritt der Wellen zur Lötstelle eine Öffnung von 2 mm hat. Da es notwendig war, das Thermoelement mit verschiedenen Punkten der Abbildung des Massenstrahlers in Koinzidenz zu bringen, so war sein Untergestell nach drei zueinander senkrechten

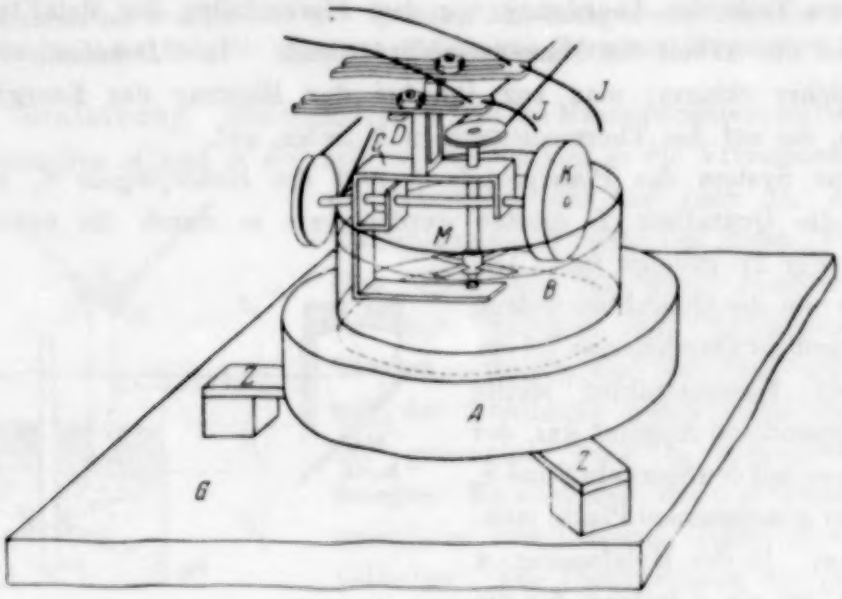


Fig. 3.

Richtungen beweglich gemacht. Das ermöglichte, die Lage des Thermoelements durch drei Koordinaten zu bestimmen; dazu waren auf dem Untergestell drei Skalen angebracht.

Die Thermoelemente waren mit dem Panzergalvanometer von Du Bois-Rubens verbunden, das ein leichtes Magnetengehänge hatte; seine Empfindlichkeit entsprach einer Schwingungsperiode von 6 bis 13 Sekunden.

Mit der oben beschriebenen Anordnung konnte man die Verteilung der Strahlungsenergie in den verschiedenen Teilen des Massenstrahlers untersuchen. Die Anordnung ermöglichte, zwei optische Systeme zu benutzen: a) die Quarzlinse und den Hohlspiegel S_2, und b) zwei Hohlspiegel S_1, S_2 und den Planspiegel S.

* ZS. f. Phys. **24**, 156, 1924; Typ IV und VI.

3. Messungen mit der Quarzlinse. Die Verteilung der Strahlungsenergie auf die verschiedenen Punkte der generierenden Teile des Massen-

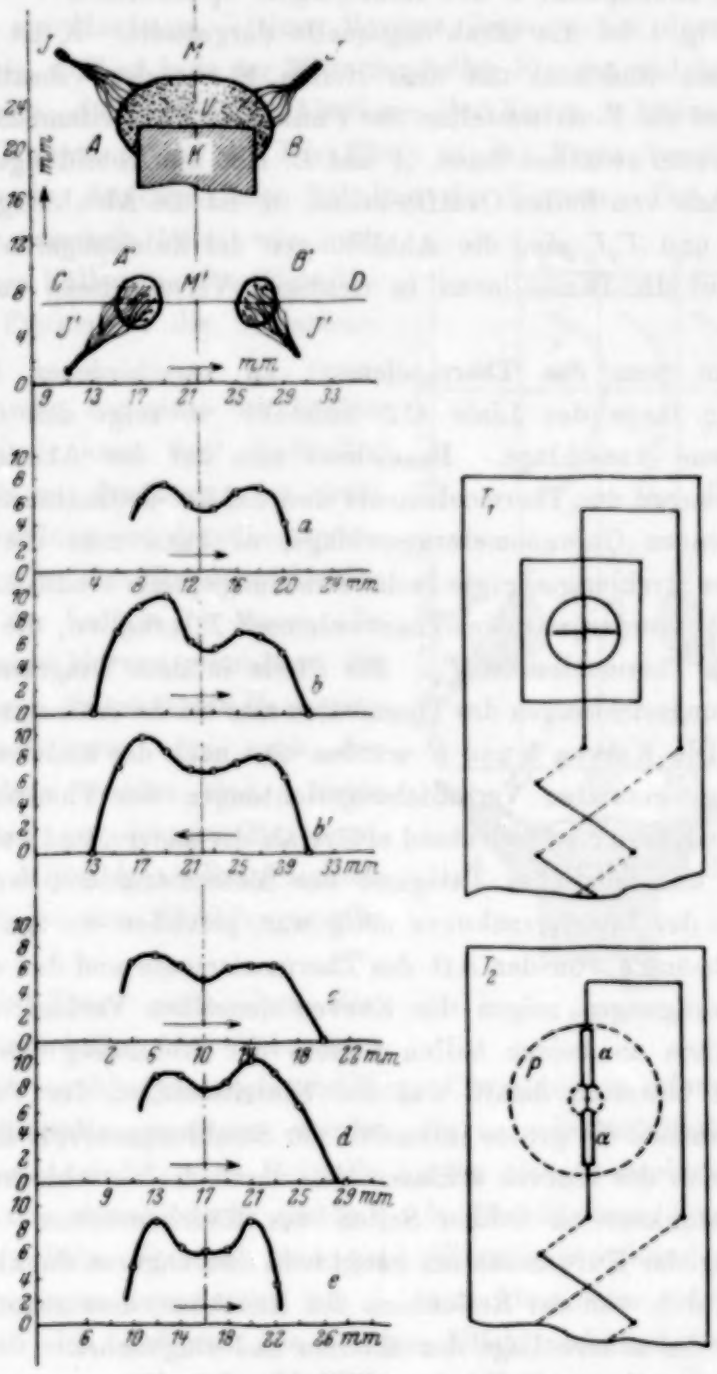


Fig. 4.

strahlers konnte man durch die Verteilung der Strahlungsenergie auf seiner Abbildung untersuchen, deren verschiedene Punkte mit der Lötstelle des Thermoelements in Koinzidenz gebracht werden konnten. Die

Versuchsanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Die Strahlungsstelle des Massenstrahlers befindet sich im Brennpunkt der Linse L. Ihre Abbildung wurde im Brennpunkt F des Hohlspiegels S_2 erhalten.

In Fig. 4 ist die Strahlungsquelle dargestellt. K ist ein Teil des beweglichen Rädchens mit dem Reifen V aus der Vibrationsmasse, A und B sind die Eintrittsstellen der Funken in die Reifenmasse, M ist der Zwischenraum zwischen ihnen, A' und B' sind die Abbildungen von A und B in Gestalt von hellen Ovalfleckchen, M' ist die Abbildung des dunklen Teils M, und $J'J'$ sind die Abbildungen der Zuleitungsfunken. In der Figur sind alle Dimensionen in richtigen Verhältnissen zueinander angegeben.

Wenn man das Thermoelement an verschiedenen Punkten der Abbildung längs der Linie CD aufstellt, so zeigt das Galvanometer verschiedene Ausschläge. Bezeichnet man auf der Abszissenachse die Verschiebungen des Thermoelements und auf der Ordinatenachse die ihnen entsprechenden Galvanometerausschläge, so kann man die Verteilungskurven der Strahlungsenergie in der Strahlungsquelle erhalten. Die Kurven a, b und b' wurden mit dem Thermoelement T_1 erhalten; die Kurven c, d, e mit dem Thermoelement T_2. Die Pfeile in dem Diagramm geben die Verschiebungsrichtungen des Thermoelements bei der Aufnahme der Kurven wieder. Die Kurven b und b' wurden eine nach der anderen ohne Pause bei entgegengesetzten Verschiebungsrichtungen des Thermoelements erhalten; die Kurve e ist bedeutend später als die andere, und zwar nach dreistündiger unaufhörlicher Tätigkeit des Massenstrahlers, welche für die Aufnahme der Interferenzkurve nötig war, gefunden worden.

Unabhängig von der Art des Thermoelements und der verschiedenen Arbeitsbedingungen zeigen die Kurven denselben Verlauf; sie haben je zwei Maxima an beiden hellen Stellen der Abbildung der strahlenden Teile und beweisen damit, daß die Eintrittsstellen der Funken in die Vibrationsmasse die größte Intensität der Strahlungsenergie haben. Einige Asymmetrien der Kurven erklären sich durch die verschiedene Länge des Zuleitungsfunkens an beiden Seiten des Rädchenreifens. Die kleinere Entfernung der Kurvenmaxima hängt von dem engeren dunklen Zwischenraume ab, d. h. von der Reifenform des Rädchens; dem schmäleren Reifen entspricht die nähere Lage der Maxima und umgekehrt.

Die Intensitätsverteilung der Strahlung in der zur vorhergehenden senkrechten Richtung wurde in drei Strecken $g'g'$, $h'h'$ und $i'i'$ (Fig. 5) untersucht, die einzeln durch die Mitten eines jeden der hellen Flecken A' und B' und des dunklen Zwischenraumes M' durchgezogen sind. Auf der

Abszissenachse sind die Galvanometerausschläge bezeichnet, auf der Ordinatenachse die Verschiebungen des Thermoelements. Die mit dem Thermoelement T_2 erhaltenen Kurven g, h, i sind einander sehr ähnlich, sie haben je ein Maximum. Diese Maxima liegen neben der mittleren Horizontallinie $A'B'$, d. h. in der Mitte der hellen Flecken und des dunklen Zwischenraumes; dabei sind die Abszissen der Kurve h kleiner als diejenigen der Kurven g und i. Die Pfeile in der Figur bezeichnen die Drehrichtung des Rädchens beim Erhalten der Kurven. Das Maximum der Strahlungsenergie tritt, wie auch in den vorigen Fällen, an den Eintrittsstellen der Funken in die Vibrationsmasse auf.

Nähert man den einen der Drähte des Zuleitungsfunkens dem Radreifen der Rolle bis zur Berührung, so bleibt die Wellenstrahlung von derselben Intensität, aber nur an der Eintrittsstelle der Funken aus der Luft in die Masse. In Fig. 6 sind zwei Kurven gezeichnet, die bei gerader und umgekehrter Bewegung des Thermoelements eine nach der andern erhalten worden sind. Beide Kurven haben nur je ein Maximum, welches der Mitte des hellen Fleckens der Abbildung der Strahlungsquelle entspricht.

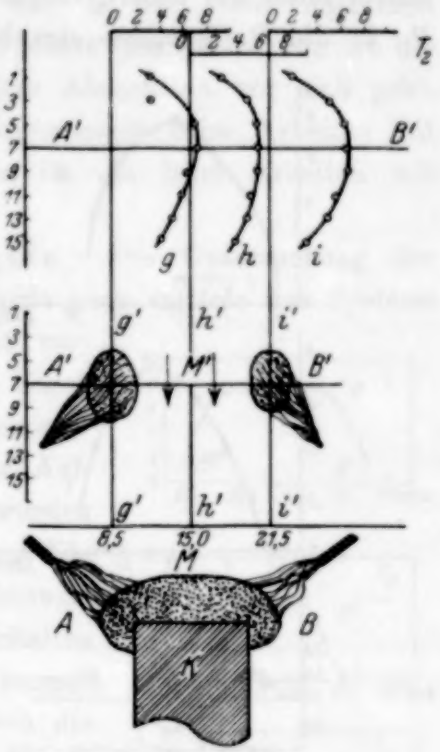


Fig. 5.

Um die Frage nach dem Einfluß des Kernstoffes der Vibrationsmasse auf die Strahlungsenergie und ihren Charakter zu erforschen, sind kleine Zinkkristalle genommen worden, die auf elektrolytischem Wege erhalten worden sind*. Die Kristalle hatten eine unregelmäßige Form und waren von verschiedener Größe. Als Dielektrikum diente immer Maschinenöl. Beim Versuch, diese neue Vibrationsmischung unter denselben Bedingungen anzuwenden wie bei den Aluminium- oder Messingspänen, ergab sich, daß man den üblichen Effekt nicht erhalten konnte: die Funken sprangen über die Oberfläche des Reifens, ohne in die Masse

* Ich spreche Herrn Ing. A. A. Ermolaev, der die Methode der Zubereitung dieser Kristalle ausgearbeitet hat, meinen Dank aus.

zu dringen; bei den Entladungen wurden die Kristalle mit großer Kraft aus der Mischung hinausgeworfen, indem sie dabei die am nächsten liegenden Stellen der Anordnung bedeckten, auch die Linse; die Arbeit mit dieser Mischung schien technisch höchst unbequem zu sein. Und doch gelang es, solche Bedingungen zu schaffen, bei denen der Massenstrahler mit der neuen Mischung befriedigend arbeiten konnte. Es war notwendig, den einen Draht, P_2 (Fig. 6), des Zuleitungsfunkens nicht nur mit der Reifenmasse in Berührung zu bringen, sondern ihn auch im Reifen unter der Eintrittsstelle der Funken des andern Zuleitungsdrahtes, P_1, in die Reifenmasse einzubetten. Die Kurven der Verteilung der

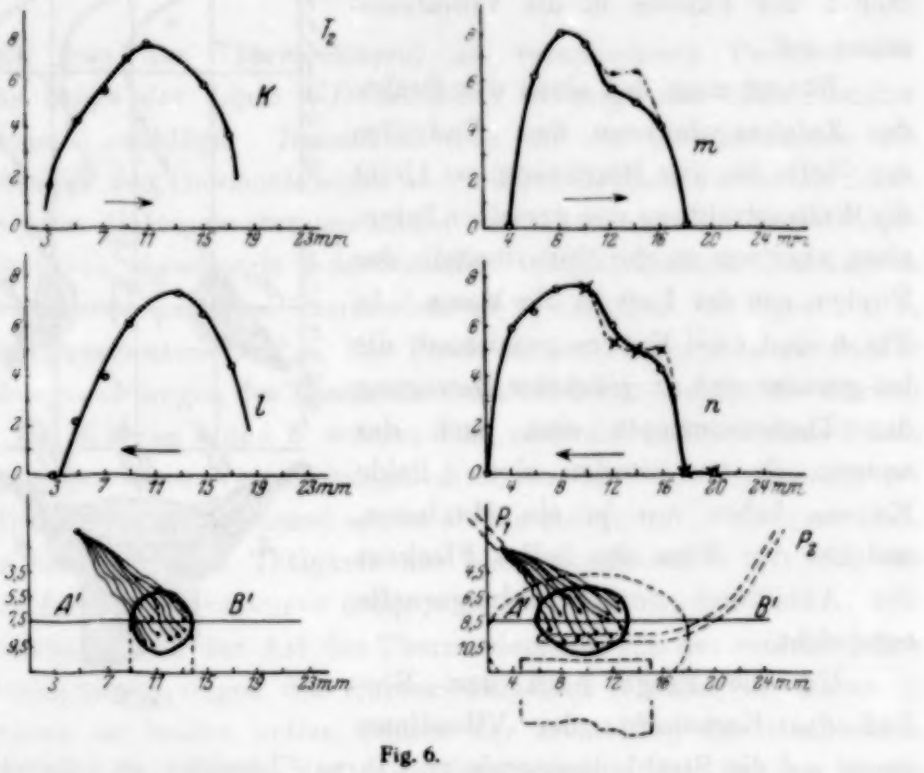


Fig. 6.

Strahlungsenergie für diesen Fall sind in Fig. 6 dargestellt; beide Kurven, *m* und *n*, die durch Verschiebungen des Thermoelements nach entgegengesetzten Richtungen erhalten worden sind, zeigen ein Maximum in der Mitte des hellen Fleckens auf der Abbildung der Eintrittsstelle der Funken in die Vibrationsmasse. Auf denselben Kurven *m* und *n* befindet sich, zum Unterschied von den Kurven *k* und *l*, die ebenfalls durch einen Zuleitungsfunken, jedoch mit Aluminiumspänen erhalten sind, eine Abstufung, die auf die Strahlung des dunklen Fleckens der Strahlungsquelle deutet; diese Stelle entspricht dem dunklen Teil über dem Leitungsdrahte P_2 in der Reifenmasse des Rädchens. Die Messung dieses Teiles

der Kurve wurde mehrere Male ausgeführt und ergab jedesmal ein und dasselbe Resultat. Augenscheinlich läßt sich diese Erscheinung dadurch erklären, daß die Entladungen, welche zwischen P_1 und P_2 durch die Kristalle im Öl stattfinden, in diesem Falle sich auf dem ganzen in dem Reifen befindlichen Teile des Drahtes P_2 vollziehen und elektrische Schwingungen tief im Rädchenreifen erzeugen. Ein Teil der Energie dieser Schwingungen wird durch den Reifen selbst absorbiert; gleichzeitig werden an den Eintrittsstellen der Funken in den Rädchenreifen elektrische Schwingungen hervorgerufen, und nicht nur in den tiefer gelegenen Schichten des Reifchens, sondern auch auf seiner Oberfläche, von wo die Strahlungsenergie zum Thermoelement ohne Absorption vor sich geht.

Der Versuch zeigt, daß die Strahlungsenergie beim Arbeiten mit Zinkkristallen nur um 4 bis 6 % größer ist als beim Arbeiten mit Aluminiumspänen.

4. Die Messungen mit Spiegeln. Die Untersuchung der strahlenden Teile des Massenstrahlers wurde auch mittels des Systems der Spiegel S, S_1 und S_2 ohne Quarzlinse vorgenommen. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. Für die Versuche wurden Aluminiumspäne und Maschinenöl genommen. Zur Aufnahme der Kurven der Strahlungsenergie wurden die Thermoelemente T_1, T_2 und T_3 benutzt. Die Kurve o (Fig. 7) der Verteilung der Strahlungsenergie, die mit dem Thermoelement T_1 erhalten worden ist, wurde durch Verschieben des Thermoelements auf der Linie gewonnen, die durch die Mitte der beiden hellen Flecken A' und B' und des dunklen Zwischenraumes M' zwischen ihnen längs der Abbildung der Strahlungsquelle hindurchgeht. Auf dieser Kurve gibt es zwei Maxima, die ebenso wie die Kurven a, b, b', c, d, e in der Fig. 4 den Eintrittsstellen der Zuleitungsfunken in die Vibrationsmasse entsprechen. Ebensolche Maxima sind auch auf der Kurve p vorhanden, die mit dem Thermoelement T_3 erhalten ist; man verschob es, wie im vorigen Falle, auf dem ganzen strahlenden Teile längs der Linie $A'B'$. Im letzten Falle war der Rädchenstreifen schmal, und deswegen lagen die Maxima der Kurve p einander näher als auf der Kurve o.

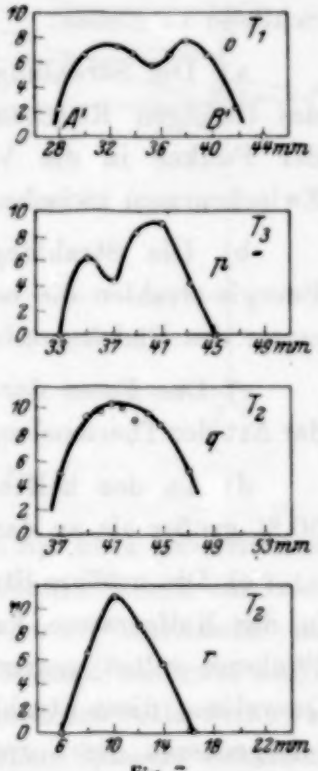


Fig. 7.

Beim Verschieben des Thermoelements senkrecht zur Abbildung der Strahlungsquelle durch die Mitte des dunklen Zwischenraumes wurden beide Kurven q und r mit dem Thermoelement T_2 erhalten. Die letzten Kurven haben denselben Charakter und sind der Kurve h ähnlich (Fig. 5), die mit demselben Thermoelement, aber mit der Quarzlinse erhalten ist. Die Abszissen der Kurven g, h und i sind in geringerem Maßstab genommen als die Ordinaten der Kurven q und r, und deswegen verflachen sie mehr.

Die hier angeführten Ergebnisse, die mittels des Spiegelsystems und mit der Quarzlinse erhalten worden sind, genügen vollkommen, um sich zu überzeugen, daß die Kurven der Verteilung der Strahlungsenergie für zwei verschiedene optische Systeme, mit denen der Versuch vorgenommen worden ist, dieselben sind, d. h. sie hängen nicht von den optischen Systemen ab.

5. Ergebnisse des I. Teiles. Auf Grund der mit beiden optischen Systemen erhaltenen Resultate fällt es nicht schwer, folgende Schlüsse zu ziehen:

a) Die Strahlung des Massenstrahlers findet an derjenigen Stelle des flüssigen Rädchenreifens statt, welche beide hellen Eintrittstellen der Funken in die Vibrationsmasse einnimmt, wie auch den dunklen Zwischenraum zwischen ihnen.

b) Die Strahlungsenergie ist nicht überall dieselbe; die größte Energie strahlen die beiden Eintrittsstellen der Funken in die Vibrationsmasse des Rädchenreifens aus.

c) Die Form der Kurven der Energieverteilung hängt weder von der Art der Thermoelemente, noch von der optischen Versuchsanordnung ab.

d) An den hellen Stellen ist die Strahlungsenergie im Mittel um 50 % größer als an der dunklen Stelle.

e) Die größere Strahlungsenergie an den Eintrittsstellen der Funken in die Reifenmasse kann nicht der kurzwelligen Wärmestrahlung des Funkens selbst zugeschrieben werden, da bei den Versuchen mit der Quarzlinse diese Strahlen durch die Linse absorbiert worden wären und infolgedessen die Form der mit der Linse und mit dem Spiegelsystem gewonnenen Kurven verschieden gewesen wäre.

f) Der Stoff, vielleicht auch die Form der Metallkörnchen, die in der Vibrationsmasse vorhanden sind, haben einen nur sehr geringen Einfluß auf die Strahlungsenergie.

g) Die Anwendung von Zinkkristallen hat bedeutende technische Unbequemlichkeiten, deswegen sind die Aluminiumspäne zum Arbeiten mit dem Massenstrahler besser geeignet.

h) Je länger der Zuleitungsfunke ist, desto größer ist die Strahlungsenergie, aber dabei ist der Funke selbst weniger ruhig und die Strahlungsenergie weniger konstant.

II. Teil*.

6. Messung der Wellenlänge an verschiedenen Punkten der generierenden Teile. Will man den Massenstrahler als Quelle der kürzesten elektromagnetischen Wellen richtig benutzen, so ist es notwendig, zu wissen, welche Zusammensetzung der Strahlung an verschiedenen Punkten der Strahlungsstelle charakteristisch ist, welche von den Punkten die größte Konstanz der Strahlung haben und endlich welches die obere Grenze der Länge der Wellen ist, die der Massenstrahler aussendet. Eine der wichtigsten Folgerungen der vorliegenden Untersuchung ist die Möglichkeit des Vergleichs der neu gewonnenen Interferenzkurven mit den alten, die mittels der weniger vollkommenen Anordnung, aber mit Anwendung derselben Thermoelemente erhalten wurden.

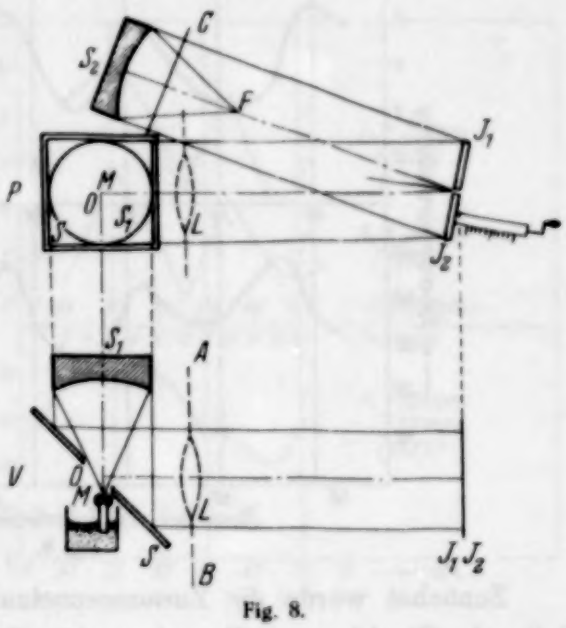


Fig. 8.

Die Messung der Wellenlänge wurde nach der Interferenzmethode mit Boltzmannschen Spiegeln und der oben beschriebenen Anordnung (Fig. 2) durchgeführt; die letztere war nur durch ein Interferometer ergänzt, wie es in Fig. 8 dargestellt ist, wo *P* Horizontal- und *V* Vertikalschnitt bedeuten. Das Interferometer bestand uas zwei dicken Glasplatten von 10×20 cm², die an der reflektierenden Seite dicht versilbert waren. Der Schraubengang des beweglichen Spiegels des Interferometers betrug 0,6604 mm, der Schraubenkopf war in 100 Teile geteilt; also konnte man den Spiegel um je 6,604 μ verschieben.

* Vorgetragen auf dem VI. Kongreß der Physikalischen Assoziation im August 1928.

Die Anordnung konnte zu Messungen dienen, ebenso wie im vorigen Falle, entweder nur mit den Spiegeln oder mit der Quarzlinse, wie es die punktierte Linie in Fig. 8 zeigt: die Quarzlinse ersetzt die Verbindung des Planspiegels S mit dem Hohlspiegel S_1. Zur Messung der Strahlungsenergie dienten zwei Thermoelemente T_1 und T_2, die mit dem Panzergalvanometer von Du Bois-Rubens mit dem leichten Nadelsystem verbunden waren. Da die Apertur der optischen Teile der neuen Anordnung viel kleiner war als diejenige der alten, und da die Strahlungsenergie, die auf das Thermoelement fiel, fast fünfmal geringer war, so mußte die Empfindlichkeit des Galvanometers bis zur Periode von 13 Sekunden statt der früheren 4,5 Sekunden erhöht werden. Während aller Messungen wurde die Vibrationsmasse aus Aluminiumspänen und Maschinenöl benutzt.

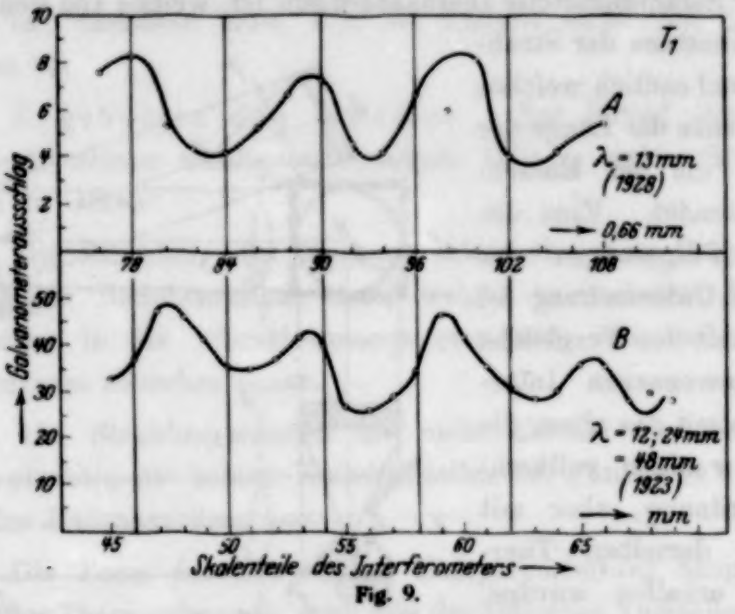


Fig. 9.

Zunächst wurde die Zusammensetzung der Strahlung des dunklen Teiles der Strahlungsquelle untersucht. Deswegen wurde die Lötstelle des Thermoelements in die Mitte der Abbildung des dunklen Teiles M' gebracht. Die Kurve A (Fig. 9) ist mit dem Spiegelsystem und dem Thermoelement T_1 erhalten. Die Verschiebungen des Thermoelements sind gleich 1,5 mm. Diese Kurve hat eine ziemlich regelmäßige Periodizität, die der Wellenlänge von 13 mm und einer schwach ausgedrückten Welle von etwa 20 mm entspricht. Die in derselben Figur dargestellte zweite Kurve B war schon im Jahre 1923 mit demselben Thermoelement, aber mit der alten Spiegelanordnung gewonnen. Beide Kurven sind sich sehr ähnlich: ihre Maxima und Minima entsprechen einander. Aber dieselben Kurven haben einen wesentlichen Unterschied, der darin besteht, daß die

Minima der Kurve *A* gleiche und die Maxima fast gleiche Ordinaten haben. Die zweite Kurve *B* hat jedoch eine Aufeinanderfolge der Maxima- und Minimaordinaten, die einer bestimmten Gesetzmäßigkeit unterworfen sind. Diese Gesetzmäßigkeit weist auf zwei starke Wellen mit $\lambda = 12$ und 24 mm und auf eine schwache von 48 mm hin. Daraus folgt, daß die neue Anordnung infolge der geringen Dimensionen der optischen Teile den Einfluß der langen Wellen auf das Thermoelement stark abschwächt (24 mm) oder sogar ganz vernichtet (48 mm). Zum bequemeren Vergleich der Form der Kurven *A* und *B* waren die Ordinaten *A* fünfmal vergrößert.

Um noch einmal die oben erhaltene Folgerung zu prüfen, sind in Fig. 10 die Kurven *C, D, E* wiedergegeben, die mit dem anderen Thermoelement T_2 und mit drei verschiedenen optischen Systemen gewonnen sind. Die Kurve *C* ist mit der Quarzlinse erhalten, *D* mit dem Spiegelsystem, beide auf der neuen Anordnung; die Kurve *E* wurde im Jahre 1923 mit der alten Anordnung gefunden. Die Verschiebungen des beweglichen Spiegels wurden überall gleich 2 mm genommen. Während die Kurve *E* Maxima und Minima hat, die auf die Anwesenheit einer energischen Welle von 40 mm und einer sehr schwachen von 20 mm in der Strahlung deuten, haben die Kurven *C* und *D* stark ausgeprägte Maxima, die der Wellenlänge von 20 mm entsprechen; die 40 mm lange Welle fehlt vollständig. Der Einfluß der langen Wellen von 40 mm auf das Thermoelement beim Arbeiten mit der neuen Anordnung ist also in diesem Falle ebenfalls vernichtet.

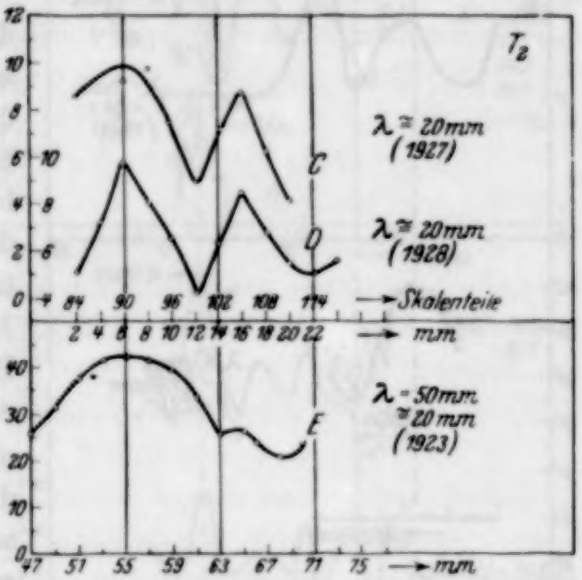


Fig. 10.

Auf Grund der Ergebnisse, die mit den Thermoelementen zweier Typen gewonnen worden sind, ist es nicht schwer, zu schließen, daß die Thermoelemente eine selektive Absorptionsfähigkeit haben, da die Interferenzkurven, die mit verschiedenen Thermoelementen erhalten waren, verschieden sind; jedoch ergeben die Interferenzkurven, die mit ein und demselben Thermoelement, aber mit verschiedenen optischen Systemen gewonnen sind, dieselben Wellenlängen.

Mit demselben Thermoelement T_2 wurden die Interferenzkurven für kürzere Wellen erhalten. Die Kurve F (Fig. 11) wurde mit der Quarzlinse gewonnen, G mit dem Spiegelsystem. Die Verschiebungen des beweglichen Spiegels des Interferometers betrugen 0,1 mm. Beide Kurven hatten denselben Verlauf; die Lagen ihrer Maxima und Minima zeugen von der Anwesenheit der Wellen von $\lambda = 1$ mm und 0,8 mm in der Strahlung. Die Kurve H war schon im Jahre 1923 mit demselben Thermoelement mit der alten Anordnung gewonnen. Die Verschiebungen des beweglichen Spiegels waren gleich 0,025 mm. Der gemeinsame Verlauf dieser Kurve H, die von kürzeren Wellen durchfurcht ist, entspricht vollkommen dem Verlauf der Kurven F und G und ergibt eine Welle λ von etwa 1 mm. Aber die Kurven F und G unterscheiden sich grundsätzlich von der Kurve H dadurch, daß die Schwankungen der Energie infolge der Welleninterferenz auf den Kurven F und G 47 % betrugen, auf der Kurve H aber nur 18 bis 23 % erreichten. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß bei der alten Anordnung die längeren Wellen, die früher eine große Energie hatten, vom Thermoelement empfangen wurden und einen hohen gemeinsamen Grund schufen, auf dem sehr kurze, weniger energische Wellen eine ganz leichte „Wallung“ zeigten. Die neue, kleinere Anordnung mit der Quarzlinse oder mit dem Spiegelsystem befreit die Interferenzkurven von diesem Grund.

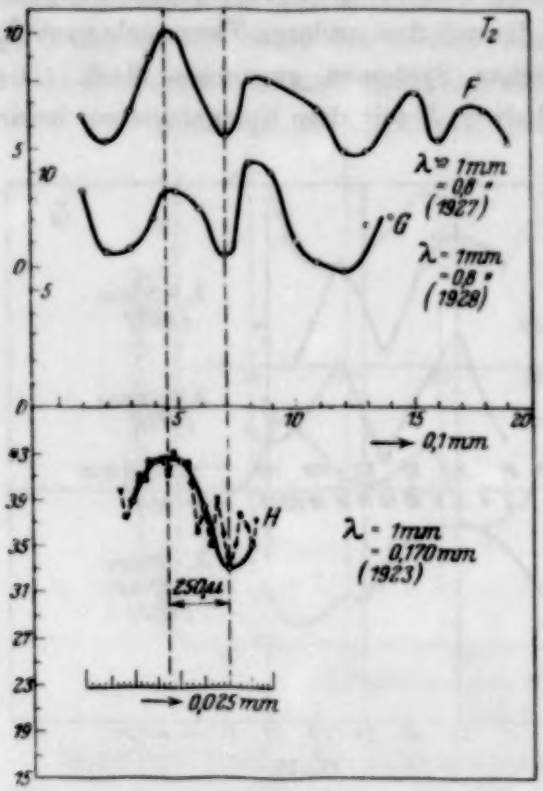


Fig. 11.

Mit demselben Thermoelement T_2 und der Anordnung mit dem Spiegelsystem wurden mehrere Kurven bei Verschiebung des beweglichen Spiegels des Interferometers erhalten, je nach 3,5 Teilstrichen auf dem Schraubenkopf, d. h. jede 23,1 μ. In Fig. 12 sind mehrere solcher Kurven, I, K und L, dargestellt. Sie sind alle einander sehr ähnlich, haben Maxima und Minima, die an denselben Stellen liegen, und deuten auf die An-

wesenheit sehr kurzer Wellen von 340, 171, 143 Mikron in der Strahlung; die Welle von etwa 1 mm (957 μ), die auf den Kurven F, G, H erkennbar ist, findet sich auch auf den Kurven I, K, L wieder. Vergleicht man die Kurve H mit I, K und L, so ist es nicht schwer, eine Ähnlichkeit zwischen ihnen zu finden; auf allen Kurven befinden sich Wellen von etwa 1 mm und 171 Mikron. Es folgt daraus, daß die Messungen, die mit der alten und der neuen Anordnung auf dem Gebiet sehr kurzer Wellen durchgeführt wurden, übereinstimmende Resultate ergaben.

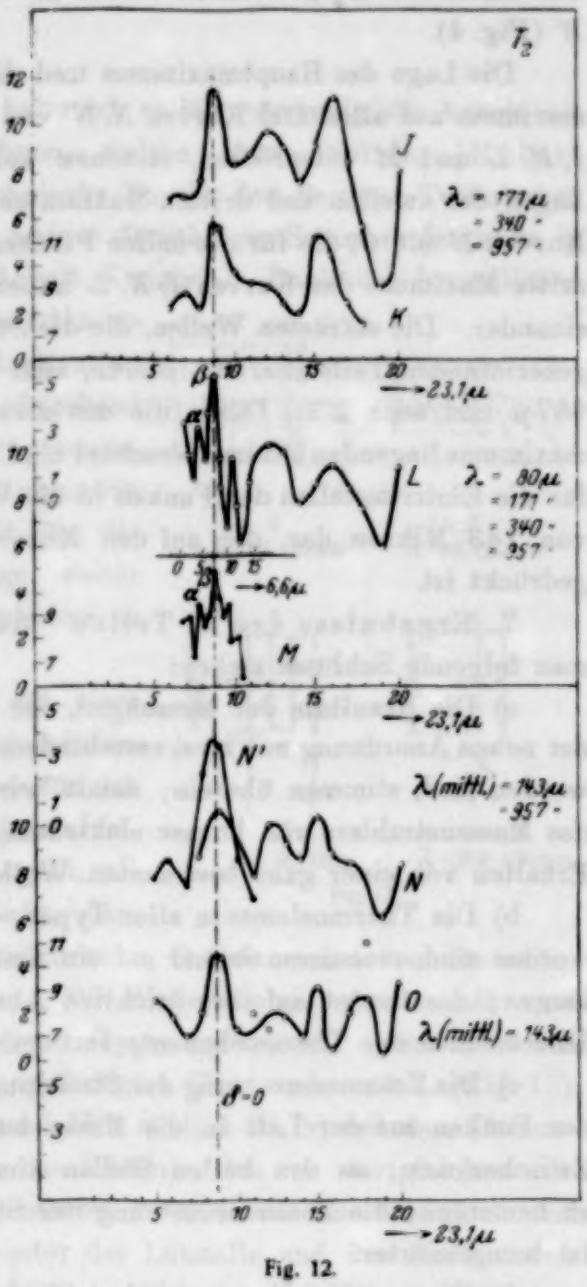


Fig. 12.

Das Hauptmaximum, das bei dem Gangunterschied δ Null in allen Kurven scharf ausgedrückt ist, war in den ersteren Kurven mit wenigen Punkten gekennzeichnet; nachträglich war es mit demselben Thermoelement T_2 und bei Verschiebung des beweglichen Spiegels jede 6,60 μ gemessen worden. Die Messungen, die in Fig. 12 mit den Kurven L, M dargestellt sind, bestätigen nicht nur das Vorhandensein des Maximums, sondern zeigen außerdem die Strahlung noch kürzerer Wellen von 80 Mikron und noch weniger. Die noch kürzeren Wellen werden in diesem Artikel nicht behandelt.

In Fig. 12 sind die Interferenzkurven wiedergegeben, die bei der Lage der Lötstelle des Thermoelements auf den hellen Flecken A' und

B' der Abbildung der Eintrittsstellen der zuleitenden Funken in die Reifenmasse des Rädchens erhalten wurden. Alle Kurven sind mit dem Thermoelement T_2 gewonnen: N und N' für das Fleckchen A' und O für B' (Fig. 4).

Die Lage des Hauptmaximums und die Wellenlänge, die dem Hauptmaximum auf allen drei Kurven N, N' und O und auf den vorigen Kurven I, K, L und M entsprechen, stimmen vollkommen überein. Aber die Lagen der zweiten und dritten Maxima entsprechen einander nur auf den Kurven N und O, die für die hellen Flecken erhalten sind; das zweite und dritte Maximum der Kurven I, K, L haben einen größeren Abstand voneinander. Die stärksten Wellen, die die Strahlung des dunklen Teiles der generierenden Teile charakterisieren, sind die Wellen von 171, 340 und 957 μ und auch $\lambda = 143\,\mu$, die aus zwei zu beiden Seiten des Hauptmaximums liegenden Minima berechnet sind. Die charakteristische Strahlung für die Eintrittsstellen der Funken in die Vibrationsmasse stellt die Welle von 143 Mikron dar, die auf den Kurven N und O am stärksten ausgedrückt ist.

7. Ergebnisse des II. Teiles. Aus dem oben Angeführten kann man folgende Schlüsse ziehen:

a) Die Resultate der Messungen, die mit der alten und ebenso mit der neuen Anordnung mit zwei verschiedenen optischen Systemen angestellt worden sind, stimmen überein; damit wird die Tatsache der Strahlung des Massenstrahlers von kurzen elektromagnetischen Wellen, so auch das Erhalten von einer ganz bestimmten Wellenlänge bestätigt.

b) Die Thermoelemente aller Typen, die bei der Arbeit angewandt worden sind, resonieren immer auf ein und dieselben bestimmten Wellenlängen; das deutet auf ihre selektive Absorptionsfähigkeit, die mit den Dimensionen der Thermoelemente verbunden ist.

c) Die Zusammensetzung der Strahlung in den hellen Eintrittsstellen der Funken aus der Luft in die Masse ist eine andere wie im dunklen Zwischenraum; an den hellen Stellen sind vorwiegend kürzere Wellen zu bemerken; die Zusammensetzung der Strahlung an der dunklen Stelle ist komplizierter.

d) Die größte Konstanz der Strahlungsenergie hat der dunkle Zwischenraum zwischen den hellen Eintrittsstellen der Funken in die Masse; eine geringere Konstanz der Strahlungsenergie an den hellen Stellen erklärt sich augenscheinlich durch eine geringe Verschiebung der hellen Flecken nach allen Seiten während der Tätigkeit des Massenstrahlers.

e) Die neue Anordnung mit der Quarzlinse wie auch mit dem Spiegelsystem ermöglicht das Erhalten von reineren Interferenzkurven, die vom gemeinsamen hohen Grund befreit sind, welchen die große Energie der langen Wellen erzeugt.

8. Anhang. Zum Schluß halte ich es für notwendig, die Arbeit mit dem Massenstrahler zu erwähnen, welche Herr Dipl.-Ing. Hubert Schardin am Institut für Technische Physik der Berliner Technischen Hochschule ausführt. Während meines diesjährigen Sommeraufenthalts in Berlin erhielt ich von dieser Arbeit Kenntnis. Dank der freundlichen Einladung des Herrn Ing. Schardin erhielt ich die Möglichkeit, das Institut zu besuchen und seine Arbeit eingehend kennenzulernen. Ich halte es für eine angenehme Pflicht, Herrn Ing. Schardin meine aufrichtigste Dankbarkeit für die Erlaubnis auszusprechen, einige seiner noch nicht veröffentlichten Ergebnisse zu benutzen.

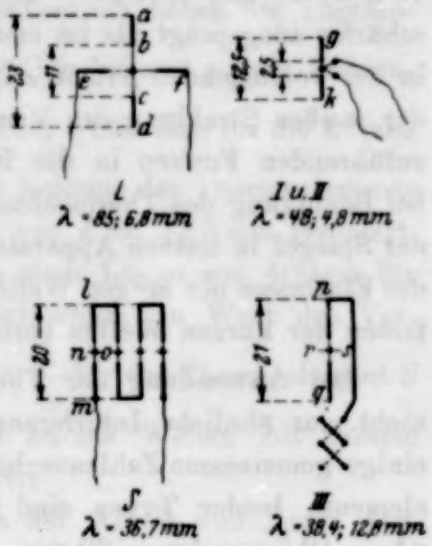


Fig. 13.

Ing. Schardin arbeitete mit einer Anordnung, die der von mir beschriebenen ähnlich ist*. Die Vibrationsmasse für den Massenstrahler bestand aus Aluminiumspänen oder kleinen kupfernen Kugeln, mit flüssigem Dielektrikum vermischt, dem „Voltolöl". Die den Funken zuführenden Drähte waren dem Radreifen so nahe, daß sie ihn berührten. Die Wellenenergie wurde mit zwei Thermoelementen von verschiedenen Typen gemessen: a) mit dem von der Firma Leybold in Köln angefertigten Thermoelement *L* (Fig. 13), das meinen Thermoelementen I und II** ähnlich ist, b) mit dem Thermoelement *S* eigener Konstruktion des Instituts, das aus vier gleichen miteinander verbundenen Thermoelementen besteht, wie das Thermoelement III**, d. h. ohne Metallplatte hinter der Lötstelle und den Resonatoren. Die Thermoelemente befanden sich im Vakuum; sie waren mit dem Siemensschen Spiegelgalvanometer, das mit dem Jaegerschen System versehen war, verbunden. Das Galvanometer hatte eine Empfindlichkeit

* ZS. f. Phys. **24**, 153, 1924.
** Ebenda, S. 156.

von $13{,}4 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm. Die Wellenlänge wurde mittels der Interferenzmethode mit den Boltzmannschen Spiegeln gemessen.

Ich werde hier nicht auf die Einzelheiten eingehen, deren so viele in der außerordentlich interessanten Arbeit des Ing. Schardin angegeben sind; ich will nur das benutzen, was sich unmittelbar auf meine vorliegende Arbeit bezieht.

Die Interferenzkurven, die mit Thermoelementen des gleichen Typus — *L* von Schardin und II von mir — erhalten worden sind, haben viel Gemeinsames: sie zeigen je eine lange, stärkere Welle und je eine kurze, schwächere Welle; mit *L* wurde $\lambda = 85$ und 6,8 mm erhalten und bei II $\lambda = 48$ und 4,8 mm*. Im letzteren Falle waren die kürzeren Wellen schärfer ausgeprägt als im ersten; das erklärt sich dadurch, daß, wie sich in der vorliegenden Arbeit zeigte, die Beimischung der kurzen Wellen in der weißen Strahlung des Massenstrahlers in der Nähe des Eintritts der zuführenden Funken in die Reifenmasse bedeutender war, was bei mir bei Benutzung des Thermoelements II stattfand; außerdem war die Größe der Spiegel in meinen Apparaten kleiner, was ebenfalls zur Abschwächung des Einflusses der langen Wellen auf das Thermoelement oder zum Hervortreten der kurzen Wellen beitrug.

Bei Anwendung der Thermoelemente des gleichen Typus wurden nicht nur ähnliche Interferenzkurven erhalten, sondern es ergaben sich einige gemeinsame Zahlenverhältnisse. Genaue Dimensionen der Thermoelemente beider Typen sind folgende (Fig. 13): $ad = ef = 23$ mm, $gk = 12{,}5$ mm, $lm = 20$ mm, $no = 2$ mm, $pq = 21$ mm, $rs = 5{,}64$ mm; es wird durch λ_0 die Länge der stärksten Welle, durch λ die Länge der weniger starken Welle, durch l_0 die Länge der kleinen Antennenresonatoren bezeichnet. *R* bedeutet die Länge der geraden Drähte *lm* und *pq*, die zu den Haardrähten der Thermoelemente *S* und III des zweiten Typus führen. In Tabelle 1 ist der Vergleich der Verhältnisse gegeben.

Es ergab sich, daß für den ersten Typus der Thermoelemente *L*, I und II $\frac{\lambda_0}{l_0} = 3{,}7$ und 3,8 ist; für den zweiten Typus der Thermoelemente

---

* Die Wellenlängen von 48 und 4,8 mm entsprechen den Kurven *D* und *E* (ZS. f. Phys. **24**, 158, 1924); die λ-Werte von 50 und 5 mm in dem zitierten Artikel sind ohne Korrektion für den Einfallswinkel $\frac{\alpha}{2}$ der Wellen auf die Interferometerspiegel angegeben. Bei mir war diese Korrektion sehr gering, ungefähr 4% $\left(\frac{\alpha}{2} = 16{,}5^0\right)$, und deswegen zog ich sie nicht in Betracht. Für die genaueren, in der Tabelle 1 angegebenen Berechnungen ist diese Korrektion berücksichtigt.

Tabelle 1.

Thermoelemente des gleichen Typus	λ_0 mm	λ mm	l_0 mm	R mm	$\frac{\lambda_0}{l_0}$ oder $\frac{\lambda}{l_0}$	$\frac{\lambda_0}{R}$ oder $\frac{\lambda}{R}$
Der erste Typus:						
a) *L* (Schardin)	85	6,8	23	—	3,7	—
b) I (Glagolewa-Arkadiewa) .	30,7	—	8	—	3,8	—
II „ „ .	48,0	4,8	12,5	2,5	3,8	1,92
Der zweite Typus:						
a) *S* (Schardin)	36,7	—	—	20	—	1,84
b) III (Glagolewa-Arkadiewa)	38,4	12,8	5,64	21	2,26	1,83
c) Drude	8420	—	4000	—	2,11	—

S und III $\frac{\lambda_0}{R}$ dasselbe ist, gleich 1,8; augenscheinlich haben die Thermoelemente des zweiten Typus die geraden Drähte *lm* und *pq* als Resonatoren. Ein etwas anderes Verhältnis, $\frac{\lambda}{l_0} = 2{,}26$, erhält man für die kurzen Wellen mit dem Thermoelement III, wo die Antenne des Thermoelements *rs* gleich 5,64 mm ist und auf die Wellen von $\lambda = 12{,}8$ mm resoniert. Mit dem Resonator des zweiten Typus von einer Länge von 400 cm für sehr lange Wellen erhielt Drude * ziemlich denselben Wert des Verhältnisses $\frac{\lambda}{l_0}$, nämlich 2,11. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{l_0}$ für das Thermoelement *S* kann man leider nicht berechnen, da die kurzen Wellen mit diesem Thermoelement nicht gemessen worden waren.

Die hier kurz angegebenen Resultate der Arbeit von Herrn Ing. Schardin sind, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, in vollkommener Übereinstimmung mit den von mir erhaltenen: der Massenstrahler sendet Wellen von verschiedener Länge aus; die Thermoelemente haben eine selektive Absorptionsfähigkeit; das Verhältnis zwischen der Länge der zu messenden Welle und der Größe der Thermoelemente für Thermoelemente gleichen Typus ist dasselbe. Aus der Gegenüberstellung der Resultate ergab sich, daß es für eine genaue Wiedergabe irgend einer Interferenzkurve bei einer anderen Anordnung nötig ist, ein Thermoelement desselben Typus und von derselben Dimension zu bauen. Außerdem wurde bestätigt, daß es bei Messungen im Gebiet sehr kurzer Wellen besser ist, kleinere Spiegel zu benutzen, da sie das Thermoelement vor dem Einfluß der langen, sehr energischen Wellen, die immer in der weißen Strahlung des Massenstrahlers vorhanden sind, schützen.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, 1. Dezember 1928.

* P. Drude, Ann. d. Phys. **11**, 957, 1903.

Über die Brauchbarkeit optischer Strichgitter für Röntgenspektralanalyse im Gebiet von 1 bis 2 Ångström.

Von **H. Seemann** und **K. F. Schotzky** in Freiburg i. Br.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1929.)

Es wird die Eignung von Glasgittern verschiedenster Herstellungsart für die Röntgenspektroskopie im Gebiete von 0,7 bis 2,3 Å untersucht und gefunden, daß nur von den groben Gittern mit 142 Strich pro Millimeter überhaupt Spektren zu erhalten sind, und auch diese nur bei der benutzten Chromstrahlung von 2,3 Å. Die 1000 Strich-Gitter auf Glas und ebenso auf Gelatine (Abklatschgitter) ergaben weder mit Chrom- noch mit Molybdänstrahlung nachweisbare Spuren von Spektren. Als Erklärung wird die tiefe Durchstrahlung der geritzten Schicht bei den feinsten Gittern und den härteren Röntgenstrahlen herangezogen, die eine gleichmäßig starke Streuung erzeugt, so daß eine Modifikation dieser Streuung durch die Oberflächenbeschaffenheit des Glases quantitativ zurücktritt. Zum Vorgange der Reflexion der Röntgenstrahlen an geritzten (Gitter) und ungeritzten Glasoberflächen werden einige Nebenerscheinungen beobachtet. Das Spektrum der verwendeten Chromstrahlung war inhomogen, so daß schon aus diesem Grunde ein scharfer Grenzwinkel der Totalreflexion nicht beobachtet werden konnte.

I. Einleitung. Das in letzter Zeit stark im Zunehmen begriffene Interesse für die Röntgenspektroskopie mit optischen Gittern ließ es wünschenswert erscheinen, die kurzwellige Grenze aufzusuchen, bis zu welcher eine Gitterspektroskopie in Luft mit den heute im Handel erhältlichen Gittern noch möglich ist.

Bisher scheinen Compton und Doan* am weitesten in das kurzwellige Gebiet vorgedrungen zu sein. Mit einem 50 Strich-Gitter auf Spiegelmetall gelang es ihnen bereits 1925, die Molybdän-K-Strahlung (0,71 Å) zu spektroskopieren. Unter Verwendung eines Glasgitters mit 200 Strich je Millimeter hat J. Thibaud** 1926 Spektren von Kupfer-K-Strahlung in Luft aufgenommen. Diese sehr schön reproduzierten Spektren von Thibaud mit einem verhältnismäßig so grob geteilten Glasgitter regten zu einem weiteren Vorstoß in das kurzwellige Gebiet an.

Aus der bekannten Formel der Optik für die Gitterbeugung bei reflektiertem Licht (vgl. Fig. 1):

$$n\lambda = d\,(\sin b - \sin a), \tag{1}$$

läßt sich für verhältnismäßig große Gitterkonstante d bei kurzer Wellenlänge auf einfache Weise die Beziehung ableiten:

$$2n\lambda = d\,(2\alpha\Theta + \alpha^2). \tag{2}$$

* A. H. Compton und R. L. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.
** Jean Thibaud, Rev. d'Opt. **5**, 97, 1926 oder Phys. ZS. **29**, 243, 1928.

Hierbei ist unter Θ der Winkel, gemessen zwischen Strahl und Gitterebene („Grenzwinkel"), zu verstehen; α ist der Winkel des abgebeugten

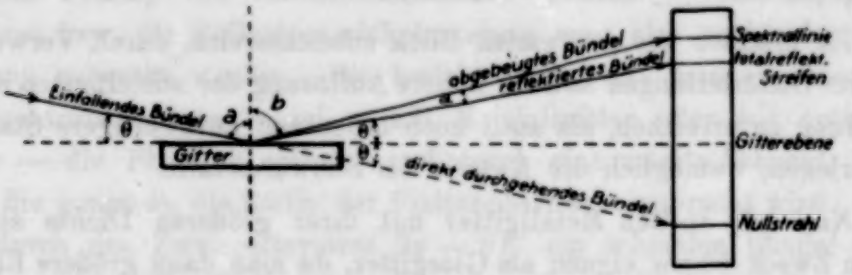


Fig. 1.

Strahlenbündels, gemessen vom reflektierten Strahl aus. Der Winkel des abgebeugten Bündels (λ) mit der Gitterebene ist dann

$$i = \Theta + \alpha = \sqrt{\frac{2n\lambda}{d} + \Theta^2}. \tag{3}$$

Für kleine Änderungen des Einfallswinkels Θ (leicht divergierendes Bündel) bleibt, da Θ^2 neben $\frac{2n\lambda}{d}$ meist vernachlässigbar ist und so

$$\frac{di}{d\Theta} = 0 \tag{4}$$

wird, der Winkel i praktisch konstant. Für die Änderung des Winkels α mit der Wellenlänge erhalten wir (bei konstant gehaltenem Einfallswinkel Θ)

$$\frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{n}{d\sqrt{\frac{2n\lambda}{d} + \Theta^2}}. \tag{5}$$

Das Maximum der Intensität soll bei Gitterbeugung von Röntgenstrahlen dann eintreten, wenn der Einfallswinkel von kleineren Winkeln aus möglichst nahe an den Grenzwinkel Θ_m der „Totalreflexion" herankommt, der bestimmt ist durch

$$\sin \Theta_m = \sqrt{2\delta}, \tag{6}$$

wo*

$$\delta = 1{,}35 \cdot \varrho \cdot \lambda^2 \cdot 10^{10}$$

oder angenähert

$$\Theta_m = 1{,}64 \cdot 10^5 \cdot \lambda \cdot \sqrt{\varrho}, \tag{7}$$

λ = Wellenlänge in Ångström,

ϱ = Dichte des reflektierenden Stoffes.

* Nach der Drude-Lorentzschen Dispersionsformel.

Dieser „Grenzwinkel" liegt (bei Glas) für Molybdän-*K*-Strahlung bei etwa 6 Minuten, für Chrom-*K*-Strahlung bei etwa 18 Minuten. (Vgl. hierzu jedoch die späteren Resultate.)

Es erschien auf den ersten Blick aussichtsreich, durch Verwendung feinerer Gitterteilungen sowohl höhere Auflösung der mittelharten Kupferstrahlung zu erreichen, als auch noch bedeutend kurzwelligere Strahlung zu zerlegen, womöglich die *K*-Serie der Schwermetalle.

Nach (7) sollten Metallgitter mit ihrer größeren Dichte sich für diesen Zweck besser eignen als Glasgitter, da man dann größere Einfallswinkel anwenden kann. Da aber Metallgitter nach den Erfahrungen verschiedener Forscher* für die Röntgenspektroskopie wenig geeignet erscheinen, beschränkten wir uns bei unseren Untersuchungen zunächst auf Glasgitter.

II. Methode und Apparatur. Der zur Verwendung gekommene Spektrograph arbeitet nach der Seemannschen Schneidenmethode und war besonders für das Seemannsche Nullpunktverfahren eingerichtet, das mit der Schneidenmethode gemeinsam 1916 ausgearbeitet wurde**. Die Fig. 6 aus dieser früheren Arbeit ist hier in Fig. 2 unverändert wiedergegeben, bis auf den hier ebenen photographischen Film *ZD*, der früher als gebogener Zylinder dargestellt war. *K* bedeutet die Gitterplatte, *B* eine Strahlenblende mit der Schneide *S*, die im vorgegebenen Abstande vor der Gitterplatte steht. *Sp* ist ein zweiter Spalt, der die vom Brennfleck *A* ausgehende Strahlung ausblendet und im Verein mit dem Zwischenraum zwischen Schneide und Gitterplatte ein schmales bandförmiges Bündel zur Wirkung an der Gitterplatte gelangen läßt. Auch Bäcklin*** benutzte diese Anordnung und nach ihm Söderman**** für geritzte Glasgitter. Sie findet sich außerdem noch in dem Buche von W. H. und W. L. Bragg, X-Rays and

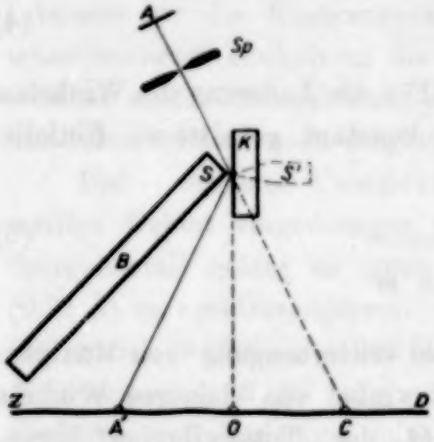


Fig. 2.

* J. Thibaud, Rev. d'Opt. **5**, 102, 1926; N. Carrara, Nuov. Cim. **1**, 107, 1924; M. Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.

** H. Seemann, Ann. d. Phys. **49**, 470—489, 1916.

*** E. Bäcklin, Dissert. Upsala, Univ. Arsskr. 1928.

**** M. Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795—807, 1929.

Crystal Structure, London 1924, in Fig. 67 auf S. 201 in Verbindung mit der Zweikristallmethode (Monochromator).

Das Prinzip der Schneidenmethode ist bekannt, das Nullpunktverfahren bzw. die Reflexionswinkelmessung mag hier nochmals in Erinnerung gebracht werden. Sie besteht darin, daß man vor oder nach der Spektralaufnahme — sei es mit Kristallgitter oder mit optischem Gitter — die Platte K entfernt und durch eine zweite Schneide S' ersetzt, die genau an die Stelle der Plattenoberfläche gebracht wird. Dann fällt durch das Zweispaltsystem $Sp - SS'$ ein schmales Bündel direkt von A aus auf die Platte, das sich als schmale Linie bei C von derselben Breite projiziert wie das an der Gitterplatte „total" reflektierte Bündel ASA'. Die Spurlinie O der reflektierenden Oberfläche des Gitters K auf der photographischen Platte liegt genau in der Mitte zwischen A' und C, sofern die Röntgentotalreflexion tatsächlich genau nach optischen Gesetzen erfolgt (hierzu vgl. weiter unten).

Ein anderer Spektrographentyp, bei dem die genaue Festlegung der Spurlinie der Gitterebene auf der Platte durch direkte Projektion parallel der Gitterebene erreicht wird, ähnlich dem früher beschriebenen*, soll demnächst an anderer Stelle behandelt werden.

Die Einstellung des Totalreflexionswinkels des einfallenden Strahlenbündels gegen die Gitterplatte erfolgte durch lineare Verschiebung des Spaltes Sp senkrecht zur Ebene OS, also längs der Tangente des Winkels, die bei den vorkommenden kleinen Winkeln sehr genau proportional dem Winkel ist.

In Fig. 3 ist die Apparatur abgebildet. Die Kamera ist das Rohr KCS. Oberhalb S ist die horizontal liegende Schneide zwischen zwei horizontalen Planbacken durch Feinverstellschraube vertikal verschiebbar angebracht. Die Planbacken bilden den untegen Abschluß der unterhalb S' sichtbaren Aussparung des Kamerarohres. Sie dienen als feste, unverstellbare Auflagefläche für das mit der Teilung nach unten liegende Gitter. Wenn die Schneide mittels der Schraube S so weit gehoben ist, daß sie in einer Ebene mit den Planbacken liegt, so ist der Abstand Schneide-Gitter nahezu Null. Der Abstand bzw. die Genauigkeit der Schneidenverstellung kann bei anderer Einstellung genau kontrolliert werden, indem man an Stelle des Gitters eine Spiegelglasplatte auflegt, einen Streifen von Aluminiumfolie der gegebenen Dicke zwischen Schneide und Platte legt und erstere

* H. Seemann, Phys. ZS. 27, 10—22, 1926.

so lange vorsichtig nach aufwärts verstellt, bis die Folie mit fühlbarer Reibung seitlich herausgezogen werden kann (Tasterprinzip).

Die Blei-Wismutschneide war sehr stumpfwinklig (170°) und außerdem noch abgerundet mit einem Radius von etwa 1 mm. Die Zusatzschneide S' der Fig. 3 bestand bei unserem Apparat aus einer ebensolchen Schneide, die an der unterhalb S' erkennbaren Blattfeder befestigt war und leicht seitlich ausgeschwenkt werden konnte. Diese Schneide war so lang, wie die beiden Planbacken bzw. das Rohr breit waren. Sie lag daher auf den beiden Backen sehr sicher auf und wurde von der Blattfeder niedergedrückt. Beim Einsetzen des Gitters wurde die Schneide S' gehoben und das Gitter zwischen S' und den Planbacken eingeklemmt. Die Bedienung war daher denkbar einfach und zuverlässig.

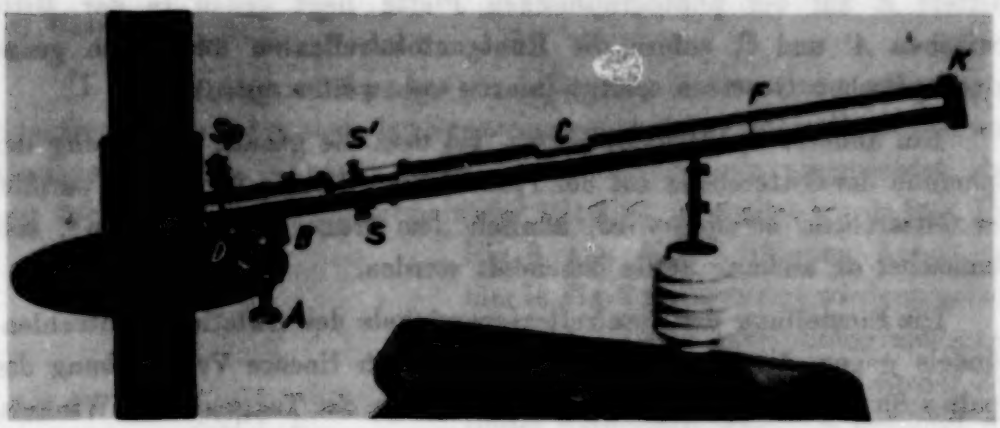


Fig. 3.

Die photographischen Filme konnten bei F oder in die Kassette K eingesetzt werden.

Die Einstellung der Kamera in den Strahlengang von der in EG sitzenden Röntgenröhre geschah mittels der Horizontal- und Vertikalschrauben B und A sowie durch geeignete Neigung der ganzen Kamera mit Hilfe des unterhalb F sichtbaren auf und ab verstellbaren Dreifußes mit Porzellanisolator. Der Leuchtschirm und die zugehörigen Blenden wurden links von S vor den Planbacken eingesetzt.

Die Feinverstellschraube für die Einfallswinkelregulierung ist oberhalb D erkennbar, die Spaltfeinverstellung bei Sp. Auch hier waren die Spaltbacken 170° stumpf.

Die Planbacken nebst Schneide S konnten auch in die Aussparung C des Kamerarohres eingesetzt werden.

III. Die Gitter, ihre Anwendung und Untersuchung. Es wurde anfänglich mit den feinsten Gittern gearbeitet, die uns zugänglich

waren. Sie hatten etwa 1000 Striche pro Millimeter. Das eine Gitter war auf gewöhnliches Spiegelglas geteilt (vgl. untenstehende Gittertabelle Nr. 1), das andere auf schweres Flintglas (Nr. 2). Die Resultate mit diesen Gittern waren wider Erwarten sowohl mit Molybdän-*K*-Strahlung als auch mit Chrom-*K*-Strahlung (2,3 Å) in Luft vollständig negativ. Es wurden einige Dutzend Aufnahmen unter den verschiedensten Bedingungen gemacht. Die Spaltbreite wurde zwischen 0,02 und 1 mm, der Abstand Spalt-Schneide von 150 bis 250 mm, der Einfallswinkel von etwa 2 bis 20 Minuten verändert. Der Filmabstand (Doneo-Röntgenfilm, doppelseitig begossen) betrug bei allen Versuchen 430 bzw. 620 mm von der Gitterschneide aus. Von Spektrallinien war auch bei Expositionen bis zu sieben Stunden (bei etwa 5 mA) nicht das geringste wahrnehmbar. Versuche mit Gelatinegitterkopien von 1000 und 142 Strich pro Millimeter sowie mit Gittern, bei denen die Teilung in einen Silberbelag eingeschnitten war (Nr. 6, 7), blieben ebenso erfolglos. Diese wie auch die vorerwähnten Gitter wurden mit Hilfe eines großen optischen Spektrographen von 1,50 m Abstand Spalt-Okular auf ihre Güte geprüft, und zwar sowohl im durchfallenden als auch im reflektierten Licht. Die Gitter zeigten sich von ausgezeichneter Beschaffenheit; Geister oder Unschärfen konnten nicht beobachtet werden.

Da auch ein anderweitig beschafftes älteres 200 Strich-Glasgitter (Fragment), Nr. 8, keinen Erfolg brachte, sahen wir uns genötigt, bei mehreren in Frage kommenden Herstellern verschiedene Gitter mit der allergrößten Sorgfalt anfertigen zu lassen und dabei auf Planschliff und Politur der Gläser den größten Wert zu legen. Wir erhielten die in der Tabelle verzeichneten Gitter Nr. 9 bis 14. Unter ihnen fand sich endlich ein brauchbares (Nr. 9), das leidlich klare Spektrallinien von Chrom-*K*-Strahlung lieferte (Spektrogramm Fig. 4). Alle anderen Gitter, gleichgültig, ob durch Ritzen oder Ätzen hergestellt, zeigten auch nach langen Expositionen bis zu zwei Stunden keine Spur von Spektrallinien, während das erwähnte brauchbare Gitter Nr. 9 schon nach fünf Minuten Exposition Linien deutlich erkennen ließ. Dieses Verhalten ist um so auffallender, als ein zweites Gitter desselben Herstellers in genau gleicher Ausführung (Nr. 10) zunächst vollständig unbrauchbar schien. Erst im weiteren Verlauf der Untersuchung stellte es sich heraus, daß eine Beleuchtung des Gitters in der entgegengesetzten Richtung, wie sie bis dahin benutzt wurde, zur Erzeugung eines Linienspektrums führt. Dieser Unterschied in der Bestrahlungsrichtung blieb bestehen, ob nun die Schneide ganz am Anfang der Teilung oder in deren Mitte lag — was

dafür spricht, daß nicht eine zufällig getroffene, besonders schlechte Stelle des Gitters an dieser Tatsache schuld ist. Rein äußerlich unterschieden sich diese beiden Gitter von allen übrigen dadurch, daß das geteilte Flächenstück stark matt erschien, wohl ein Zeichen von tief eingeschnittenen Furchen, wie sie bei den feineren Gittern grundsätzlich nicht erreichbar sind. Daß dieses Aussehen allein aber nicht als Kriterium für die Brauchbarkeit zur Röntgenspektroskopie betrachtet werden kann, bewies das teilweise Versagen des ganz gleich aussehenden Gitters Nr. 10.

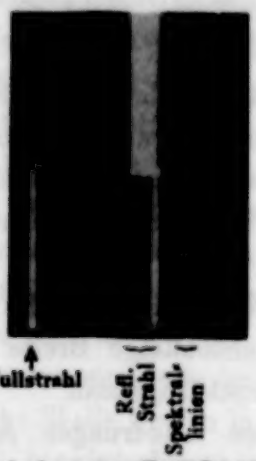
Tabelle der untersuchten Gitter.

Nr.	Strichzahl pro Millimeter	Hersteller bzw. Eigentümer	Breite der geteilten Fläche mm	Bemerkungen
1	1000	A	27	Fragment
2	1000	A	29	Fragment (Flintglas)
3	1000	B	29	
4	142	B	31	Gelatinekopie
5	142	B	31	
6	142	B	30	In Silberbelag (auf Glas)
7	142	B	30	geschnitten
8	200	C	10	Fragment
9	142	B	32	Auf optisch ebenem
10	142	B	32	Spiegelglas
11	600	D	20	
12	300	D	27	In Glas geätzt
13	100	D	20	
14	600	E	10	Fragment

Die Länge der Gitterstriche war bei allen Gittern mehrfach größer als notwendig.

Ob man mit 50 Strich-Glasgittern, ähnlich wie es Compton und Doan (l. c.) mit einem 50 Strich-Metallgitter gelungen war, gute Spektren erhält, wurde nicht geprüft, da die auflösende Kraft solcher groben Gitter bei so kurzen Wellenlängen zu gering wird, um von allgemein praktischem Wert zu sein.

Da es sich bei unserer Untersuchung um vorläufige Prüfung der Tauglichkeit der verschiedenen Gitter für die Röntgenanalyse härterer Strahlen handelte, so wurde weniger Wert auf die Erzielung scharfer Spektrallinien gelegt. Von einer Verbesserung der Linienschärfe durch Anwendung engerer Spalte gibt Fig. 4 bzw. Fig. 5 eine Vorstellung. Für orientierende Aufnahmen ist die Verwendung sehr schmaler Spalte nicht unbedingt nötig, so daß wir in den meisten Fällen mit verhältnismäßig kurzen Belichtungszeiten auskommen konnten. Bei allen Gittern wurden jedoch Aufnahmen auch mit feinen Spalten gemacht, um ganz



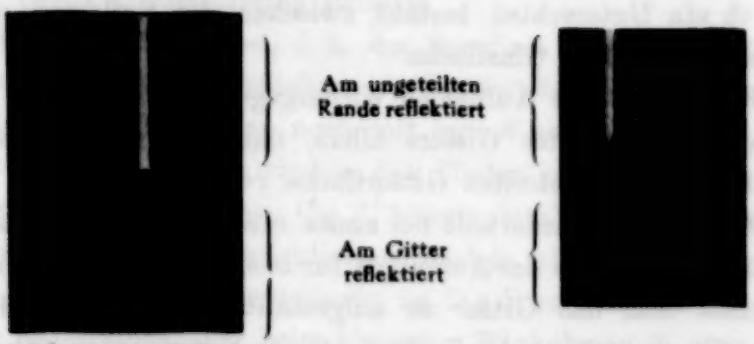
Spalt 1,0 mm
Schneidenabstand 0,1 mm
Einfallswinkel etwa 16'
Belichtungszeit 35 Minuten

Spalt 0,1 mm
Schneidenabstand 0,1 mm
Einfallswinkel etwa 18'
Belichtungszeit 50 Minuten

Fig. 4. Spektralaufnahme von Cr-*K*-Strahlung mit 142 Strich/mm-Glasgitter (Nr. 9). Abstand Schneide-Film 620 mm.

Fig. 5. Spektralaufnahme von Cr-*K*-Strahlung. Gitter Nr. 9. 142 Strich/mm.

Spalt 0,1 mm
Schneidenabstand 0,08 mm
Einfallswinkel etwa 16'
Belichtungszeit 60 Minuten
Abstand Schneide-Film 620 mm



a) Einfallswinkel etwa 18', Gitter Nr. 9.

b) Einfallswinkel etwa 12', Gitter Nr. 10.

Fig. 6. Reflexion von Cr-*K*-Strahlung am Glasgitter. Spalt 0,1 mm, Schneidenabstand 0,1 mm, Belichtungszeit 20 Minuten, Abstand Schneide-Film 620 mm.

sicher zu sein, daß die Feinheit der Spalte nicht die Vorbedingung zur Erzielung von Spektren ist.

Der Einfluß der unvollständigen Parallelität des Spaltes *Sp* mit den Gitterstrichen in der Horizontalebene wurde dadurch geprüft, daß das Gitter auf seiner Auflagefläche um einige Grad gedreht wurde. Erst bei etwa 5° wurden die Spektrallinien in ihrer Längsrichtung unregelmäßig geschwächt.

Ein gutes Maß für die Parallelität von Spalt *Sp* zur Auflagefläche und zur Schneide *S* ist die genau gleichmäßige Breite des direkt durchgehenden Strahlenbündels auf dem Spektrogramm.

Spektralaufnahmen mit geringen Änderungen des Einfallswinkels ergaben, bei gleichem Gitter und gleicher Strahlung, daß innerhalb des Gebietes der Totalreflexion die Größe des Interferenzwinkels der Spektren dadurch wenig beeinflußt wird, wie aus Formel (4) folgt.

Die Spur des totalreflektierten Lichtes zeigte sich bei den meisten Aufnahmen, die mit Chromstrahlung gemacht wurden, aus zwei bzw. drei deutlich getrennten Linien zusammengesetzt (vgl. Fig. 4, 5). Auch bei Molybdänstrahlung ließen sich Doppellinien beobachten. Mit kleiner werdendem Einfallswinkel wie auch mit abnehmender Wellenlänge scheint der Abstand dieser Einzellinien im totalreflektierten Streifen kleiner zu werden. Bei starker Belichtung verschmelzen die Linien, wie es z. B. in Fig. 5 zu sehen ist. Bei dieser Aufnahme war die untere Hälfte des Films während der Belichtung durch ein in den Strahlenweg gestelltes zweites Filmstück abgedeckt.

Über die Entstehung dieser Aufspaltung des sogenannten totalreflektierten Strahlenbündels sind verschiedene Erklärungen möglich. Es ist naheliegend, den Einfluß der Ritzung der Glasoberfläche durch den Diamanten dafür verantwortlich zu machen. Deshalb wurde zunächst geprüft, ob ein Unterschied besteht zwischen der Reflexion an der geteilten und ungeteilten Glasfläche.

In Fig. 6a ist eine Aufnahme wiedergegeben, bei welcher zuerst am ungeteilten Glasrand des Gitters allein, darauf durch Verschieben der Gitterplatte an der geteilten Gitterfläche reflektiert wurde. Die Aufnahme ist in Fig. 6b wiederholt bei einem etwas kleineren Einfallswinkel. Damit die Bedingungen der Aufnahme für beide Reflexionen gleich waren, wurde dieses Mal das Gitter so aufgestellt, daß die eine Hälfte der Gitterschneide gegenüber der Teilung, die andere dagegen gegenüber der ungeteilten Glasfläche (Gitterrand) stand. Zwecks scharfer Projektion der Übergangsstelle auf den Film war senkrecht vor den Spalt ein etwa

1,5 mm weiter zweiter Spalt angebracht. Man sieht, daß von der ungeteilten Glasfläche hier nur ein einziger breiter, gleichmäßig geschwärzter Streifen reflektiert wird, an der geteilten Gitterfläche dagegen eine Aufspaltung des Streifens eintritt.

Diese Aufspaltung läßt sich damit erklären, daß beim Ritzen des Glases die Ränder der Furchen ein wenig aufgeworfen werden, so, als ob das Glas spurenweise plastisch wäre. Die stehengebliebenen Streifen der polierten Glasoberfläche würden demnach nicht mehr eben, sondern schwach konkav sein. Jeder einzelne Streifen würde wie ein hohler Zylinderspiegel wirken und alle zusammen würden ihre in gleicher Weise verzerrten Bilder an die gleiche Stelle werfen in derselben Weise, wie die Summation bei der Röntgen-Gitterinterferenz zustande kommt.

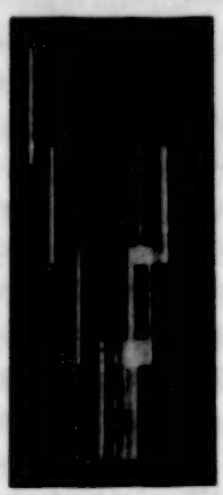
Es ist nicht schwer, eine Glasplatte zu finden, die ähnliche Erscheinungen infolge allgemeiner Unebenheit der Oberfläche hervorruft. Fig. 7 zeigt eine derartige Aufnahme an sogenanntem Spiegelglas geringer Qualität. Die Aufnahme wurde in der Weise hergestellt, daß vier Einzelaufnahmen unter verschiedenen Reflexionswinkeln auf denselben Film gebracht wurden, indem der photographische Film mitsamt seiner Kassette nach jeder Einzelaufnahme in der Richtung der Linien parallel sich selbst verschoben wurde. Die vier linken staffelförmigen starken Linien sind die zur Nullpunktsbestimmung dienenden direkt durchgehenden Projektionsbilder der Spalte. Ihnen korrespondieren auf der rechten Seite die scheinbar aufgelösten totalreflektierten Projektionsbilder, deren Linien- und Bandenstruktur aber in Wirklichkeit durch Reflexion an verschieden geneigten Teilen der Glasplatte entstanden sind. Da die bestrahlte Glasoberfläche bei gleichem Abstand Schneide–Platte unter kleinsten Winkeln am größten ist und daher mehrere gegeneinander geneigte Flächenstücke (Wellen) umfaßt, liefert sie auch die stärkste Vervielfachung und Verbreiterung des totalreflektierten Bündels.

Die Lage der Nullebene, d. h. der Spurlinie der Glasoberfläche, ist naturgemäß bei solchen Aufnahmen nicht feststellbar, weder mit dem oben beschriebenen Verfahren noch mit irgend einem anderen. Ihre ungefähre Lage ist in Fig. 7 zwischen den Pfeilen zu suchen.

Bei den Aufnahmen der Fig. 7 konnte deutlich beobachtet werden, daß die Intensität des totalreflektierten Bündels mit zunehmendem Winkel abnimmt. Wie aus den Erläuterungen zu Fig. 7 entnommen werden kann, betrug die Expositionsdauer beim kleinsten Winkel von 6′ etwa 12 Min., während beim Reflexionswinkel von 24′ bereits 80 Min. aufgewendet werden mußten, um kaum die halbe Schwärzung hervorzurufen wie bei

den anderen. Ein starker Intensitätsabfall begann also schon bei kleinen Winkeln und nahm mit Annäherung an die Grenzwellenlänge ziemlich gleichmäßig zu, so daß hier eine scharf ausgeprägte Grenzwellenlänge nicht festzustellen war*.

Die Ursache hierfür dürfte vorwiegend in der stark heterogenen Strahlung zu suchen sein, deren Spektrum in Fig. 8 abgebildet ist. Sie



Einfallswinkel	Belichtungszeit in Minuten
24′	80
19′	40
12′	20
6′	10

Fig. 7. Totalreflexion an gewöhnlichem Spiegelglas.
Spalt 0,05 mm, Schneidenabstand 0,05 mm, Filmabstand 620 mm.
Belichtung des direkten Strahles je 1 Minute.

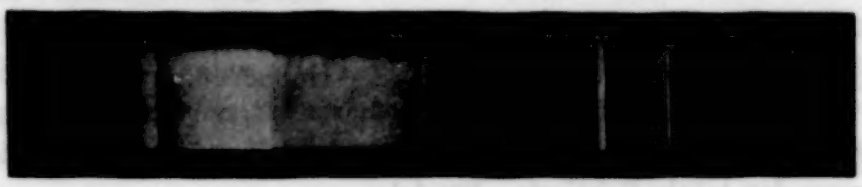


Fig. 8.
40 kV-Spektrum der abgeschmolzenen Materialuntersuchungsröhre (Elektronen-Röntgenröhre) mit Chromanode und Lindemannfenstern.
Analysator: Steinsalz.
Abstand Schneide—Film (Doneo, Schleussner) 150 mm, Stromstärke 5 mA.
Außer den Chromlinien sind in beträchtlicher Intensität Eisen- und Kupferlinien vorhanden.

beginnt bei 0,3 Å (= 40 kV Maximalspannung) und reicht bis zu den Chrom-*K*-Linien. Silber- und Brom-Absorptionsbandkanten sind besonders gut erkennbar.

* W. Linnik und W. Laschkarew, ZS. f. Phys. 38, 659, 1926; J. A. Prins, ebenda 47, 479, 1928.

Das Aussehen der Reproduktion entspricht recht gut dem photometrierten Intensitätsverlauf. Die Schwärzung der beiden Chromlinien, auf deren alleinige Wirksamkeit es abgesehen war, betrug kaum mehr als das Doppelte der hellsten Stelle des kontinuierlichen Spektrums. Die Integration der Schwärzungskurve des abgebildeten Spektrums unter Berücksichtigung der Überlagerung der höheren Ordnungen des kurzwelligen Gebietes auf das Gebiet der mittleren Wellenlängen ergab eine weit höhere Gesamtschwärzung des kontinuierlichen Spektrums gegenüber den Chrom- und Eisenlinien, auch wenn man annahm, daß letztere nicht mehr im Gebiet der Normalschwärzung lagen.

Zur Berechnung der photographisch wirksamen Intensitätsverhältnisse beider Spektralgebiete fehlt leider die Kenntnis der Reflexionsfunktion des Kristalls in Abhängigkeit von Wellenlänge und Glanzwinkel. Während man den Reflexionskoeffizienten bei dem kleinen Intervall zwischen den Chrom- und Eisenlinien als hinreichend konstant für die vorliegenden orientierenden Messungen ansehen kann, und der gemessene Schwärzungsunterschied zwischen den Linien dem Intensitätsverhältnis hinreichend genau proportional ist, ist der Unterschied der reflektierenden Kraft des Kristalls zwischen 3 bis 25° Glanzwinkel, also über vier Oktaven, als sehr groß anzunehmen.

Für so große Intervalle liefert die Absorptionsanalyse, die bei den quantitativen Vergleichsmessungen zwischen Chrom- und Eisenstrahlung völlig versagt, sehr leicht und schnell zuverlässige Resultate. Es genügt eine direkte Bestrahlung eines Filmstückes einmal ohne und einmal mit einem Aluminiumfilter von 0,05 mm, um die Chrom- und Eisenstrahlung einerseits und das kurzwellige Bandenspektrum andererseits quantitativ zu trennen. Die Chromstrahlung wird durch ein solches Filter auf wenige Prozent herabgedrückt, die kurzwellige Strahlung sehr wenig geschwächt. Die Ausführung dieser Messung ergab, daß die Eisen- und Chromstrahlung zusammengenommen bei 15 cm Abstand doppelt so stark, bei 65 cm Abstand gleich stark auf die photographische Schicht wirkten wie das harte kontinuierliche Spektrum.

Die Spektralaufnahme gibt also ein quantitativ stark entstelltes Bild des Intensitätsverlaufs, obwohl in den hier zu behandelnden quantitativen Vergleichsmessungen zwischen Kristallspektren und Totalreflexionsspektren die spektralen Empfindlichkeitsunterschiede herausfallen.

Wenn die erhebliche Absorption der Chromstrahlung im Papier und in Luft — besonders bei der großen Länge des Totalreflektometers — nicht wäre, würde sich das Verhältnis für die Chromstrahlung natur-

gemäß erheblich verbessern. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war aber gerade die Verwendung der optischen Gitter in freier Luft.

Die Anwendung niedrigerer Spannungen ändert an dem Intensitätsverhältnis wenig, da auch die Intensität der Chromlinien mit abnehmender Spannung erheblich geringer wird. Filterung mit selektiven Filtern ist nicht gut möglich, weil sie sich nicht in reiner Metallform dünn genug herstellen lassen, z. B. Eisen. In Lösungen absorbiert das Wasser mehr als das gelöste Mittel.

Die Heterogenität der erzeugenden Strahlung wirkt sich in folgender Weise auf das Bild des totalreflektierten Bündels aus: Jede Wellenlänge für sich würde ein Bild der Totalreflexion erzeugen, das vom streifenden Austritt bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion einem kontinuierlichen Spektrum mit einer scharfen Bandkante am langwelligen Ende gleicht. Je größer die Wellenlänge, desto größer der Grenzwinkel entsprechend der Drude-Lorentzschen Dispersionsformel. Besteht das erzeugende Strahlenbündel aus einem ganzen Spektrum (das in vorliegendem Falle vier Oktaven umfaßt), so überlagern sich die verschieden langen Totalreflexionsbanden dieser Wellenlängen staffelförmig. Ist die längste intensive Wellenlänge eine helle Linie, wie hier die Chromlinie, so müßte am Orte der Chrom-$K\alpha$-Linie, falls die Fresnelschen Formeln gültig wären, ein zwar kleiner, aber erkennbarer Steilabfall der Intensität bis auf Null nachweisbar sein.

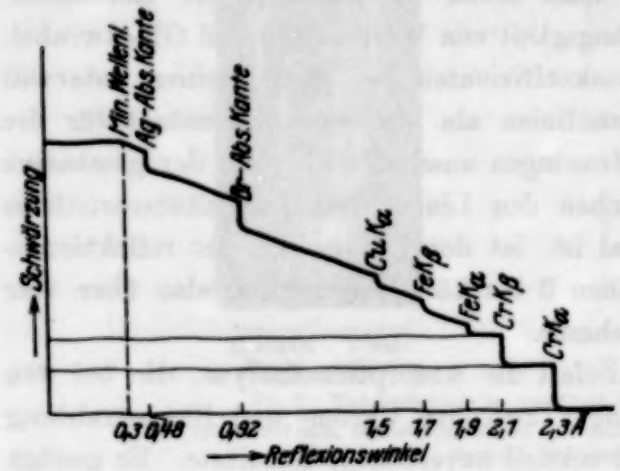


Fig. 8a.

Fig. 8a zeigt rein schematisch den Intensitätsverlauf der Totalreflexion einer heterogenen Strahlung nach Art der Fig. 8 unter der vereinfachenden Annahme, daß die Intensität der totalreflektierten Strahlen einer monochromatischen Strahlung von dem Winkel der streifenden Inzidenz bis zum Grenzwinkel konstant ist. In diesem Falle ist die Intensität der totalreflektierten heterogenen Strahlung vom Winkel Null bis zum Reflexionswinkel der Minimumwellenlänge bei 0,3 Å zusammengesetzt aus Strahlen des ganzen Spektrums und daher in diesem Winkel-

bereich konstant. Vom Minimumwellenwinkel ab kann sie nur noch abnehmen, und zwar im allgemeinen kontinuierlich, sprungweise nur da, wo an den analogen Stellen des Spektrums Unstetigkeiten irgendwelcher Art vorhanden sind, seien es Bandkanten, seien es Spektrallinien.

Das Bild des Spektrums der totalreflektierten Strahlen ist entstanden zu denken aus stufenförmig sich überlagernden Banden homogener Strahlen. Die beiden untersten Banden der beiden Chromlinien sind ihrer Intensität und Länge nach in der Figur durch rechteckige Felder dargestellt. Diese Banden beginnen beim Nullpunkt und fallen am Orte des Grenzwinkels der Totalreflexion sprungartig auf Null herab, vorausgesetzt, daß die Fresnelschen Formeln Gültigkeit haben, was nur annäherungsweise zutrifft. Wenn man ein derartiges Reflexionsspektrum mit Farben darstellen wollte, so müßte die Fläche zwischen der Ordinatenachse und der Ordinate der Minimumwellenlänge weiß dargestellt werden. Von dort ab würde zunächst das Blau, dann das Grün aus der Mischfarbe verschwinden, so daß bei den Chromlinien zuletzt nur noch Rot übrigbliebe.

Zur Klärung des verschiedenen Verhaltens der Gitter bei Röntgenbeleuchtung unter streifendem Einfall wurde versucht, das mikroskopische Bild der Gitter heranzuziehen. Wenn auch wegen Beugungs- und Schatteneffekten und wegen der geringen Tiefenschärfe die Erzeugung eines scharfen, eindeutigen Bildes der Gitterfurchen und Flächen nicht zu erwarten war, so konnte doch die Betrachtung der Glasgitter im Mikroskop (in Durchsicht oder Aufsicht) bei geeigneter Beleuchtung leicht einen hinreichend zuverlässigen Aufschluß gewähren, über die Güte der Teilung und unter Umständen über den Zustand der Schnittfurchen bzw. der stehengebliebenen Streifen.

Wesentlich günstiger als die Betrachtung in gewöhnlichen Mikroskopen mit durchfallendem Licht war die im auffallenden. Durch die Freundlichkeit von Prof. Schneiderhöhn war es uns ermöglicht, die Gitter im Metallmikroskop zu untersuchen und mit einem leistungsfähigen mikrophotographischen Apparat zu photographieren.

In den Fig. 9 bis 12 sind die Mikrophotographien einiger Gitter in etwa 650- bis 900facher Vergrößerung wiedergegeben. Die hellen Streifen stellen die stehengebliebene Glasfläche dar, die dunkleren die vom Schneidewerkzeug eingeritzten Furchen.

Die Ursache der einseitigen Wirksamkeit des oben erwähnten Gitters Nr. 10 wird nach Fig. 10, die einen Ausschnitt aus diesem Gitter zeigt, verständlich.

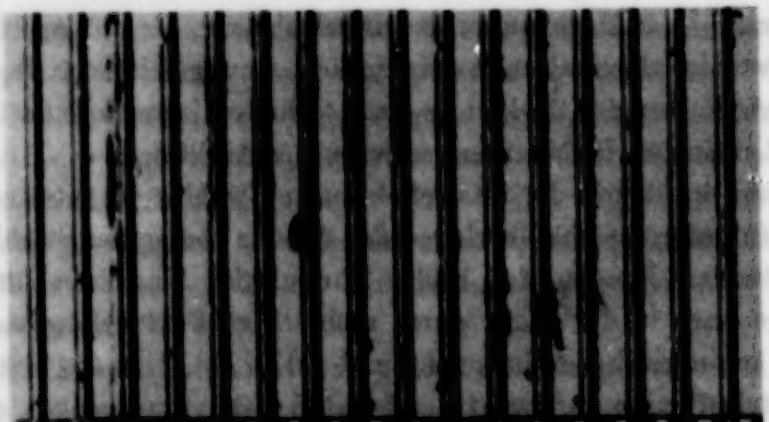


Fig. 9.
Gitter Nr. 9, 140 Strich/mm (geritzt).
Vergrößerung etwa 700 mal.

Fig. 10.
Gitter Nr. 10, etwa 140 Strich/mm (geritzt).
Vergrößerung etwa 650 mal.

Fig. 11.
Gitter Nr. 13, etwa 100 Strich/mm (geätzt).
Vergrößerung etwa 700 mal.

Fig. 12.
Gitter Nr. 2, etwa 1000 Strich/mm (geritzt).
Vergrößerung etwa 900 mal.

Deutlich ist zu erkennen, wie die Kanten der Furchen auf der linken Seite fast sämtlich gezackt und ausgebrochen erscheinen, während auf der rechten Seite kaum irgendwelche Verletzungen der Schnittkanten festzustellen sind. Der Einfall der Röntgenstrahlen von rechts ließ bei diesem Gitter keine Spektren entstehen, dagegen war dies der Fall bei Einfall von links. In den Gitterfurchen sind noch feine Linien bemerkbar, die wohl von einer etwas zackigen Spitze des Schneidediamanten herrühren dürften.

Das andere brauchbare Gitter, Nr. 9, ist im Gegensatz zum eben erwähnten wesentlich sauberer geschnitten (Fig. 9). Die Gitterkonstante ist hier etwas größer, die Schnittfurchen sind aber weniger breit als beim Gitter Nr. 10. Die Furchen erscheinen als runde Rinnen, während beim Gitter Nr. 10 ein mehr trapezförmiger Furchenquerschnitt anzunehmen ist.

Fig. 11 bringt die Photographie eines geätzten 100 Strich-Gitters. Die breiten, flachen Furchen unterscheiden sich hier deutlich von denen der geritzten Gitter, besonders auch durch die außerordentlich unregelmäßige ausgefranste Form der Streifen, die fast ganz ohne scharfe Kanten sind.

Eine Stelle aus dem 1000 Strich-Gitter Nr. 2 zeigt gröbere Fehler in der Teilung (Fig. 12). Auf der rechten Hälfte hat der Diamant, wohl durch ungleichmäßig harte Stellen im Glase verursacht, nicht geradlinig geritzt. Die Gitterfurchen laufen deutlich schief ineinander über.

Das anfänglich mit Röntgenstrahlen untersuchte und wirkungslose Gitter Nr. 8 war ziemlich stark beschädigt. Eine große Zahl von Streifen war ausgebrochen oder fehlte ganz. Auf diese Mängel ist seine Unwirksamkeit wohl hauptsächlich zurückzuführen.

Die Gelatinegitter (Nr. 4, 5) zeigten rundliche Streifen und stellenweise wellenförmige seitliche Ausbuchtungen einer Anzahl benachbarter Gitterlinien so, als ob eine lokale Kräuselung der Gelatine infolge zu starker Gerbung entstanden wäre.

An den Gittern mit der Teilung in Silberbelag (Nr. 6, 7) konnte man feststellen, daß das Schneidewerkzeug ganz schwach auch die Glasfläche angeritzt hatte.

Nach diesen Beobachtungen ist anzunehmen, daß die Ausbildung genügend zahlreicher Kanten an den stehengebliebenen Glasflächen, die Art der Gitterstriche und das Herstellungsverfahren neben der Glasart

auf die Eignung der Gitter für Röntgenstrahlen, wenigstens in dem untersuchten Bereich, von großem Einfluß sind.

Ein Gitter kann für optische Zwecke recht wohl noch gut brauchbar sein, während es für mittelharte Röntgenstrahlen bei streifendem Einfall infolge zu geringer Intensität der erzeugten Spektrallinien nicht in Frage kommt. Vermutlich sind gewisse Streu- und Absorptionseffekte an den Kanten der Streifen für die Entstehung von Spektrallinien ausschlaggebend (vgl. folgenden Abschnitt).

Der Erfolg mit den Gittern Nr. 9 und 10 war nur erreichbar mit Chrom-*K*-Strahlung. Mit Molybdän-*K*-Strahlung war auch hier ebenso wie bei sämtlichen anderen Gittern keinerlei Andeutung von Linienspektren zu erzielen. Es scheint demnach ein weiteres Vordringen zu den harten Strahlen bei der Gitterspektroskopie unter streifendem Einfall mit gewöhnlichen Glasgittern auf noch nicht genügend erforschte Schwierigkeiten zu stoßen.

IV. Theoretische Betrachtungen. Die Erklärung dafür, daß mit zunehmender Härte der Strahlen und zunehmender Zahl der Gitterstriche pro Millimeter die Interferenzfähigkeit stark abnimmt, könnte in der zunehmenden Durchlässigkeit der angeritzten Oberflächenschicht des Glases gesucht werden. Von dem total reflektierten Bruchteil der auffallenden Strahlung abgesehen, wirkt sich die hohe spezifische Durchlässigkeit des Glases bei weichen Strahlen nur deswegen nicht aus, weil die Strahlen unter sehr kleinen Winkeln einfallen und daher einen sehr großen Schwächungsweg zurücklegen müßten, um bis auf den Grund der Gitterfurchen gelangen zu können. Schon bei mittelharten Strahlen ist dagegen eine fast homogene Durchstrahlung der ganzen geritzten Schicht unvermeidlich, da deren Dicke von der Größenordnung 10^{-4} cm ist, bei harten tritt sie naturgemäß vollkommen in Erscheinung. Da die Tiefe geritzter Furchen wohl immer geringer ist als ihre halbe Breite, so beträgt sie bei den verwendeten gröberen Gittern mit 140 Strichen/mm weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ cm und bei den 1000 Strich-Gittern weniger als $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm. Bei einem Einfallswinkel der Strahlen gegen die Glasfläche von 5′ müssen diese demnach im ersten Falle bis zur Durchdringung der geritzten Schicht einen Absorptionsweg zurücklegen, der höchstens beträgt (Fig. 13):

$$a_1' = \frac{7 \cdot 10^{-4}}{4} \cdot \operatorname{ctg} 5' = 0{,}12 \text{ cm}.$$

Im zweiten Falle folgt entsprechend $a_2' = 0{,}017$ cm. Diese Wege verlaufen aber, vgl. Fig. 13, nicht ganz im Glase, und es sei deshalb an-

genommen, daß rund die Hälfte des Weges in Luft zurückgelegt wird. Den Schwächungskoeffizienten von Glas kann man hier mit genügender Annäherung gleich dem von Aluminium setzen. Vom Vorhandensein eines Bestandteils im Glase, der einen Absorptionssprung in dem untersuchten Wellenlängengebiet hat, soll abgesehen werden. Aus den in Fig. 14 dargestellten Absorptionskurven* läßt sich die Schwächung (J/J_0) der eingedrungenen Strahlung (J_0) für diese Wege von der Oberfläche des Glases bis auf

Fig. 13.

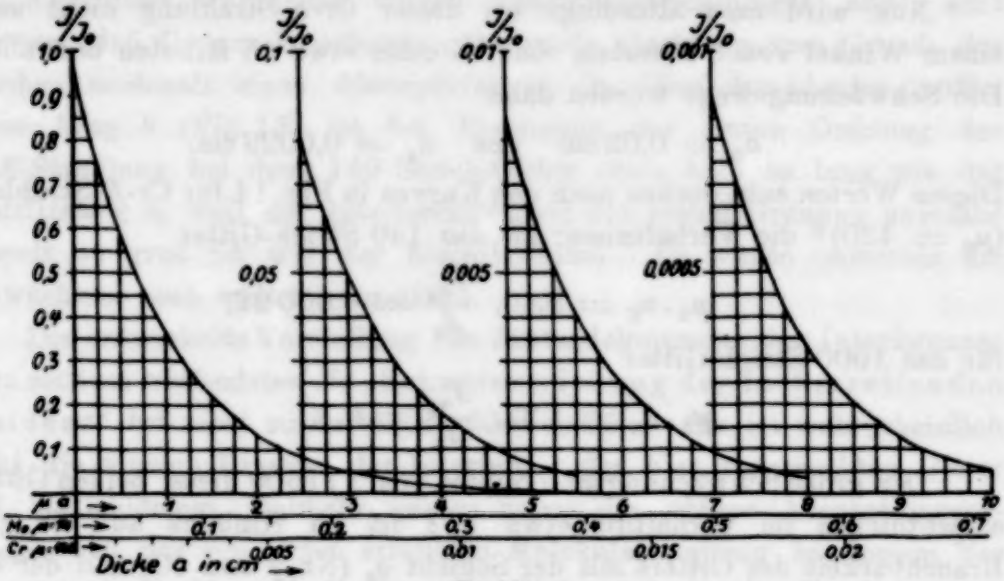


Fig. 14.

$\mu = 14$ gilt für Absorption von Mo-K-Strahlung in Al-Filter
$\mu = 420$ " " " " Cr-K-Strahlung " " "

den Grund der Furchen entnehmen. Wir finden so bei Mo-K-Strahlung $(\mu_1 = 14)$ für das grobe Gitter:

$$a_1 = 0{,}06 \text{ cm}, \qquad \frac{J_{a_1}}{J_0} = 0{,}43,$$
$$\mu_1 \cdot a_1 = 0{,}84;$$

für das feine Gitter:

$$a_2 = 0{,}008 \text{ cm}, \qquad \frac{J_{a_2}}{J_0} = 0{,}9,$$
$$\mu_2 \cdot a_2 = 0{,}12.$$

* Um die in Fig. 14 angegebenen Absorptionskurven allgemeiner verwendbar zu machen, wurden über den Abszissenskalen der Schichtdicken für die hier gebrauchten μ-Werte auch noch die Werte für das Produkt $\mu \cdot a$ cm mit eingetragen. Man findet dann das gesuchte Schwächungsverhältnis für beliebige Schwächungskoeffizienten und beliebige Schichtdicken (in Zentimetern!), indem man zu dem Produkt dieser beiden Zahlen die Ordinate aufsucht.

Im letzteren Falle kann also schon von einer fast homogenen Durchstrahlung gesprochen werden, die zu einer gleichmäßigen Streuung der ganzen Gitterschicht führt.

Beim Übergang zu kurzen Wellen nimmt diese Durchstrahlung jedenfalls gewaltig zu, wahrscheinlich proportional der dritten Potenz der Frequenz.

Andererseits wird die Eindringungstiefe rasch abnehmen beim Übergang zu längeren Wellen, z. B. zu den von uns benutzten Cr-K-Strahlen (2,3 Å), deren Halbwertsschicht in Glas etwa 30mal kleiner ist als die der obigen Mo-K-Strahlung (0,71 Å).

Nun wird man allerdings bei dieser Cr-K-Strahlung nicht unter einem Winkel von 5 Minuten, sondern unter etwa 15 Minuten bestrahlen. Die Schwächungswege werden dann

$$a_3 = 0{,}02\,\text{cm} \quad \text{und} \quad a_4 = 0{,}0029\,\text{cm}.$$

Diesen Werten entsprechen nach den Kurven in Fig. 14 für Cr-K-Strahlung ($\mu_2 = 420$)* die Verhältnisse: für das 140 Strich-Gitter

$$\mu_2 \cdot a_3 = 8{,}40, \quad \frac{J_{a_3}}{J_0} = 0{,}000\,22,$$

für das 1000 Strich-Gitter

$$\mu_2 \cdot a_4 = 1{,}22, \quad \frac{J_{a_4}}{J_0} = 0{,}3.$$

Der große Schwächungsunterschied von 1 : 1500 dieser beiden Gitterschichtdicken im Verhältnis etwa 7 : 1 ist im Hinblick auf die gute Brauchbarkeit des Gitters mit der Schicht a_3 (Nr. 9 und 10) und der Unbrauchbarkeit des Gitters mit der Schicht a_4 (Nr. 1 und 2) für Cr-K-Strahlung sehr lehrreich.

Die Schwächung $\frac{J_{a_3}}{J_0} = 0{,}000\,22$ der unter 15 Minuten eindringenden Cr-K-Strahlung ist mit Sicherheit ausreichend, um eine schädliche Durchstrahlung und Streuung der ganzen Gitterschicht nicht entstehen zu lassen. Es kommt zu quantitativ stark modifizierter Streuung der Furchen einerseits und der Gitterstreifen andererseits (Gräben und Wälle). Diese Modifikation der Strahlenintensität von den verschiedenen Teilen der Gitterperiode ist die Grundbedingung zur Entstehung von Interferenzen. Je größer die Helligkeitskontraste und je größer die gestreute Strahlenintensität, desto heller und schärfer treten die Spektrallinien auf.

* Berechnet nach der Beziehung

$$\mu_2 = \mu_1 \cdot \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^3.$$

Umgekehrt kann eine von allen Punkten des Gitters gleichmäßig hell ausgehende Streustrahlung nicht zu einer Gitterinterferenz führen. Ob die Schwächung $\frac{J_{a_4}}{J_0} = 0{,}3$, wie sie bei dem 1000 Strich-Gitter errechnet wurde, bzw. die Kontraste der Helligkeit in der Tiefe der Furchen und an den Rändern zu gering sind, um helle Interferenzstrahlen zustande zu bringen, kann nicht entschieden werden. Es ist bei diesen Betrachtungen nicht zu vergessen, daß die Tiefe der Furchen nicht gemessen, sondern nur roh geschätzt wurde. Wären sie nur halb so tief, so würde sich statt des Wertes 0,3 die Schwächung 0,54 ergeben.

Allerdings wurde bei obigen Überschlagsrechnungen außer acht gelassen, daß die zur Interferenz gelangende Strahlung vom Grunde der Furchen nochmals einen Absorptionsweg im Glas durchlaufen müßte. Dieser Weg *b* (Fig. 13) ist bei Erzeugung der ersten Ordnung der Cr-*K*-Strahlung bei dem 140 Strich-Gitter etwa halb so lang wie der Eintrittsweg *a*, weil der Interferenzwinkel der ersten Ordnung ungefähr doppelt so groß ist wie der Einfallswinkel. Er würde immerhin die Schwächung noch weiter vergrößern.

Die entwickelte Vorstellung des Zustandekommens der Interferenzen kann man am treffendsten die „Schattenwirkung der fast streifenden Inzidenz" bei nicht zu harten Strahlen nennen. Sie ist wahrscheinlich nicht die einzige Ursache der Interferenz der hier untersuchten Gitter und Wellenlängen, vielmehr spielen neben den obigen Absorptionsvorgängen und der von ihnen erzeugten Molekularstreuung im Innern des Glases auch die für optische Beugung allein maßgebenden Erscheinungen an den Grenzflächen Luft-Glas und damit auch Form und Beschaffenheit der Glasoberfläche eine wichtige Rolle.

Die auffallend kräftige und scharf ausgebildete Reflexion der Röntgenstrahlen an ungeritzten blanken Glasflächen spricht dafür, daß auch bei Gittern die zwischen den Furchen stehengebliebenen Politurflächen des Glases den größten Teil der abgelenkten Strahlung im total reflektierten Strahl vereinigen, während die Furchen und insbesondere deren Ränder stärker diffus streuen und so die Bedingungen zur Interferenz schaffen.

Die Frage, ob der äußerst schmale Innenrand der Furche, der von den einfallenden Strahlen direkt fast senkrecht getroffen wird (*R* in Fig. 13) — er ist von der Größenordnung 10^{-7} cm —, eine ausschlaggebende Rolle spielt, indem er als brechende Kante wirkt, soll nur gestreift werden. Die sehr merkliche quantitative Ungleichheit der Spektren

vom Gitter Nr. 10 bei Beleuchtung von der einen oder von der anderen Seite und die Berücksichtigung der sehr auffallenden Unterschiede der Furchenränder dieses Gitters in Fig. 10 deuten auf eine derartige Beziehung hin.

Die völlige Unwirksamkeit der geätzten Gitter (Nr. 11 bis 13) könnte mit deren abgerundeten Kanten (vgl. Fig. 11) erklärt werden, die eine wirksame Streuung nicht herbeiführen. Allerdings reicht auch die unter dem Mikroskop erkennbare geringe Tiefe der Furchen aus, um ihre Unwirksamkeit nach den obigen Absorptionsüberlegungen zu erklären.

Alle Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, daß in dem untersuchten Wellenlängengebiet Molekularstreuung, optische Beugung und Dispersion gemeinsam auftreten. Im Spektralgebiet > 1 Å herrschen vielleicht die optischen Ursachen der räumlich modifizierten Streuung an den Gitterelementen vor, im Gebiet < 1 Å dagegen die Molekularstreuung, die mit einer mehr oder weniger homogenen Durchstrahlung der Gitterschicht bis auf den Grund der Furchen verbunden ist und daher, bzw. durch ungenügende Schattenwirkung bei fast streifendem Eintritt der Strahlen keine genügenden Helligkeitsunterschiede zwischen den Wällen und Gräben des Gitters mehr erzeugen kann. Für diese Absorptionsschattenwirkung bei streifendem Eintritt spricht ganz besonders der sonst unerklärliche Umstand, daß die feinsten Gitter die kurzwellige Strahlung < 1 Å ebensowenig zur Interferenz zu bringen vermögen wie die siebenmal gröberen Gitter, und darüber hinaus nicht einmal Strahlen von 2,3 Å, von denen die optischen Gitter deutliche Interferenzspektren liefern. Dieses paradoxe Verhalten kann zwar auch mit der mikroskopisch nicht mehr nachweisbaren relativ gröberen Struktur der feinen Furchen erklärt werden. In der Hauptsache aber muß wohl die geringe Tiefe der Furchen und damit das Ausbleiben genügender Absorptionsschatten in den Furchen als Grund betrachtet werden.

Den verschiedenen Herstellern bzw. Eigentümern der geliehenen Glasgitter, darunter der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, ferner dem Kuratorium des Radiologischen Instituts, Herrn Prof. Schneiderhöhn und der Firma Koch und Sterzel in Dresden sprechen wir für die wertvolle Unterstützung der Arbeiten unseren besten Dank aus.

Freiburg i. Br., Radiologisches Institut der Universität.

Zur Whittakerschen Quantentheorie*.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 25. März 1929.)

Durch Erweiterung der kovarianten Differentiation und passende Bezeichnungsweise der Größen, die in die Wellengleichungen der Whittakerschen Theorie eingehen, erreicht man eine durchaus einfache und symmetrische Darstellung derselben. Im Anschluß an die von Whittaker getroffene Wahl der Hamiltonschen Funktion werden die Gleichungen in drei Gruppen von Erscheinungen: Quanten, Elektromagnetismus und Gravitation in symmetrischer Form angegeben, sodann in erster Näherung die Diracschen Wellengleichungen erster und zweiter Ordnung in einer von Darwin verwendeten Form hergeleitet.

In einer früheren Mitteilung** berichtete ich über die Theorie von Whittaker, durch welche die Frage nach der relativistischen Symmetrie der Diracschen Wellengleichungen glänzend erledigt wurde. Da die letzten Gleichungen, abgesehen von manchen scheinbaren Schwierigkeiten, die durch die Anlehnung an klassische mechanische Vorstellungen entstehen, zur Lösung atomistischer Probleme unentbehrlich sind und die Darstellung von Whittaker etwas unsymmetrisch und vor allem sehr schwierig ist, so habe ich mich bemüht, seine Theorie vom allgemeinen Gesichtspunkte aus möglichst klarer und einfacher darzulegen.

§ 1. Grundgrößen und Hilfsbegriffe. Wir wählen das Koordinatensystem so aus, daß x_1, x_2, x_3 reell und x_4 imaginär werden. Es seien A^r die Komponenten eines Vierervektors, und wir wollen sie als komplexe Größen auffassen. Sind g_{mn} die Komponenten des Fundamentaltensors*** und φ_m die Komponenten des mit $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ multiplizierten**** elektromagnetischen Viererpotentials, also: $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \mathfrak{A}$,

---

* J. M. Whittaker, On the principle of the least action in wave Mechanics, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 543, 1928.

** R. Zaycoff, Zur neuen Quantentheorie, ZS. f. Phys. **54**, 588, 1929.

*** In einem geodätischen System $g_{mn} = \varepsilon_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$. Die Gravitationspotentiale sind gleich $\frac{c^2}{2} g_{mn}$, wobei c die Vakuumlichtgeschwindigkeit bedeutet. In einem kartesischen System ist $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $x_4 = ict$.

**** In einem rationellen Maßsystem.

$\varphi_4 = i \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \Phi^*$, und bedeutet $\alpha = 2\pi j \frac{e}{hc}$, wo e die Elementarladung und h die Planck sche Wirkungskonstante sind, so wollen wir als kovariante und novariante (kurze Bezeichnung für normierungsinvariante) Ableitung der Größe A^r nach x^m den Ausdruck

$$\nabla_m A^r = \delta_m A^r + \alpha \varphi_m A^r \tag{1}$$

einführen, wobei δ_m die Riemannsche Ableitung nach x^m bedeutet, also

$$\left.\begin{aligned} \delta_m A^r &= \frac{\partial A^r}{\partial x_m} + \begin{Bmatrix} k\,m \\ r \end{Bmatrix} A^k \\ \text{und} \\ \begin{Bmatrix} k\,m \\ r \end{Bmatrix} &= \frac{1}{2} g^{rs} \left(\frac{\partial g_{ms}}{\partial x_k} + \frac{\partial g_{ks}}{\partial x_m} - \frac{\partial g_{km}}{\partial x_s} \right). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Bekanntlich ist $\delta_m A^r$ von tensoriellem Charakter, da bei einer Koordinatentransformation $\bar{x}^m = \bar{x}^m (x^1, x^2, x^3, x^4)$

$$\left.\begin{aligned} A^r &= \frac{\partial \bar{x}^r}{\partial x^m} A^m \\ \text{und} \\ \overline{\begin{Bmatrix} k\,m \\ r \end{Bmatrix}} &= \frac{\partial^2 x^l}{\partial \bar{x}_k \partial \bar{x}_m} \cdot \frac{\partial \bar{x}^r}{\partial x^l} + \frac{\partial x^l}{\partial \bar{x}^k} \frac{\partial x^n}{\partial \bar{x}^m} \frac{\partial \bar{x}^r}{\partial x^s} \begin{Bmatrix} l\,n \\ s \end{Bmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Größe $\nabla_m A^r$ ist auch eine Tensorgröße, aber sie hat noch die folgende Eigenschaft: Wenn $A^{r'} = A^r e^{\alpha A}$, wo e die Basis der natürlichen log ist und A eine skalare Funktion von der Dimension einer elektrischen Ladung bedeutet, und wenn

$$\left.\begin{aligned} \varphi'_m &= \varphi_m - \frac{\partial A}{\partial x_m}, \\ \text{so ist} \\ \nabla_m A^{r'} &= e^{\alpha A} \cdot \nabla_m A^r. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wir nennen die Multiplikation mit dem Faktor $e^{\alpha A}$ Normierung. Also ist $\nabla_m A^r$ auf gleiche Weise normiert wie A^r. Dabei bleiben die $g_{m\,n}$ und $\begin{Bmatrix} k\,m \\ r \end{Bmatrix}$ ungeändert! Die Normierung einer komplexen Größe ist gleichbedeutend mit der Umdrehung in die komplexe Zahlebene.

---

* $i = \sqrt{-1}$. Wir halten das Vorzeichen von i beim Übergang zum konjugiert komplexen Komplement fest. Wir setzen j anstatt i, wenn dieses Vorzeichen sich bei dem Übergang ändern sollte. Wir können aber das Vorzeichen von i abändern, dann ändert sich auch das Vorzeichen von x_4 in allen Formeln.

Es sei $\widetilde{X}$ die konjugiert komplexe Größe zu X, wo X natürlich ganz beliebig ist. Es ist

$$\left.\begin{aligned} \tilde{\alpha} &= -\alpha, \\ \widetilde{\nabla}_m \tilde{A}^r &= \delta_m \tilde{A}^r - \alpha \varphi_m \tilde{A}^r. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Es seien t_{mnkr} die Komponenten eines in allen Indizien antisymmetrischen Tensors, wobei noch $t_{mnkr} = +1$ oder -1, je nachdem $(mnkr)$ eine gerade oder ungerade Permutation der Zahlen 1, 2, 3, 4 darstellt.

Sind A_{mn} und A_{mnk} zwei in allen Indizien antisymmetrische Tensoren, so können wir die Komponenten der entsprechenden dualen Tensoren ${}^*A^{kr}$, ${}^*A^r$ nach den Formeln

$$\left.\begin{aligned} A_{mn} &= \tfrac{1}{2}\sqrt{g}\, t_{mnkr}\, {}^*A^{kr}, & {}^*A_{kr} &= \tfrac{1}{2}\sqrt{g}\, t_{mnkr}\, A_{ls}\, g^{lm}\, g^{sn}, \\ A_{mnk} &= \sqrt{g}\, t_{mnkr}\, {}^*A^r, & {}^*A_r &= \tfrac{1}{6}\sqrt{g}\, t_{mnkr}\, A_{lst}\, g^{lm}\, g^{sn}\, g^{tk} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

herleiten. Es seien

$$\left.\begin{aligned} (P_1, P_2, P_3) &= \mathfrak{P}, \quad P_4 = i P_t, \\ (Q_1, Q_2, Q_3) &= \mathfrak{Q}, \quad Q_4 = i Q_t \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

die Whittakerschen Wellenvektoren.

In (** c) wählte ich aus Symmetrierücksichten neue Vektoren p_m, q_m so aus, daß

$$p_m = P_m, \quad q_m = -i Q_m. \tag{8}$$

Wir setzen

$$\beta = 2\pi j \frac{m_0 c}{h}, \tag{9}$$

wo m_0 die Ruhmasse des Protons oder des Elektrons bedeutet†.

Dann ist wieder

$$\tilde{\beta} = -\beta\,\dagger\dagger. \tag{10}$$

$\alpha\varphi_m$ und β haben die Dimension einer reziproken Länge, p_m, q_m die Dimension Quadratwurzel aus Energiedichte.

Wir wollen jetzt die Wahl der Koordinatensysteme und Normierungen durch die Nebenbedingungen

$$\frac{\partial}{\partial x_r}(g^{mr}\sqrt{g}) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x_r}(\varphi^r \sqrt{g}) = 0 \tag{11}$$

† Auch kann m_0 die Ruhmasse des Lichtquants (verschwindend klein, aber nicht Null!) bedeuten.

†† In allen weiteren Formeln wollen wir die konjugiert-komplexen Komplemente nicht mitschreiben, da sie durch Ersetzen aller vorhandenen Variablen X durch ihre konjugiert-komplexen Komplemente $\widetilde{X}$ und durch Ersetzen von ∇_m durch $\widetilde{\nabla}_m$, von α durch $-\alpha$ und von β durch $-\beta$ leicht entstehen. Dabei bleiben g_{mn} und φ_m dieselben.

einschränken. Wir schreiben noch:

$$\left.\begin{aligned} F_{mn} &= \frac{\partial \varphi_n}{\partial x_m} - \frac{\partial \varphi_m}{\partial x_n}, \\ R_{mn} &= -\frac{\partial}{\partial x_n}\begin{Bmatrix} mr \\ r \end{Bmatrix} + \frac{\partial}{\partial x_r}\begin{Bmatrix} mn \\ r \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} m\varrho \\ r \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} nr \\ \varrho \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} mn \\ \varrho \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} \varrho r \\ r \end{Bmatrix}, \\ R_{kr}g^{kr} &= R. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Nun ist klar, daß jede kovariante und novariante Relation sich durch die erweiterte Differentiationsoperation ∇_m ausdrücken lassen muß.

Es ist auch

$$F_{mn} = \nabla_m \varphi_n - \nabla_n \varphi_m; \quad (13)$$

ferner

$$\nabla_m \nabla_n - \nabla_n \nabla_m = \delta_m \delta_n - \delta_n \delta_m + \alpha F_{mn}, \quad (14)$$

wobei bekanntlich $\delta_m \delta_n - \delta_n \delta_m$ von dem Riemannschen Krümmungstensor $R_{kmn}^{\cdot\cdot\cdot r}$ abhängt, z. B.

$$(\delta_m \delta_n - \delta_n \delta_m) A^r = -R_{kmn}^{\cdot\cdot\cdot r} A^k.$$

Aus (13) und (14) folgt, daß auch der Krümmungstensor und folglich auch $R_{mn} = R_{mnr}^{\cdot\cdot\cdot r}$ kovariante und novariante Größen sind. So muß es freilich sein, da die g_{mn} und deren Ableitungen von der Normierung nicht abhängen.

Aus den Größen p_m, q_m lassen sich die Rotationen

$$\left.\begin{aligned} p_{mn} &= \nabla_m p_n - \nabla_n p_m, \\ q_{mn} &= \nabla_m q_n - \nabla_n q_m \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

bilden. Es gelten die dualen Beziehungen

$${}^*p^{mn} = \nabla_r {}^*p^{mnr}, \quad {}^*q^{mn} = \nabla_r {}^*q^{mnr}. \quad (16)$$

Die entsprechenden Divergenzen sind

$$p = \nabla_r p^r, \quad q = \nabla_r q^r. \quad (17)$$

Die Formeln (8), (15), (17) liefern die Grundgrößen erster Art (p_m, q_m, p_{mn}, q_{mn}, p, q)†, aus denen sich zusammen mit den Größen R_{mn}, F_{mn} jede kovariante und novariante Größe zusammensetzen muß. Als Grundgrößen zweiter Art wählen wir die folgenden Größen aus:

$$\left.\begin{aligned} V_{mn} &= \frac{1}{\beta}(p_{mn} + {}^*q_{mn}) \quad \text{oder} \quad {}^*V_{mn} = \frac{1}{\beta}(q_{mn} + {}^*p_{mn}) \\ \text{und} \\ V &= \frac{1}{\beta}p, \quad W = \frac{1}{\beta}q. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

† Die dualen Komplemente (16) ergeben freilich keine neuen Größen, sondern wieder die Größen (15) in dualer Reihenfolge.

Bekanntlich erfüllen R_{mn} und F_{mn} die Identitäten

$$\left.\begin{aligned} \delta_r \left\{ R_m^{\cdot r} - \tfrac{1}{2} \varepsilon_m^{\cdot r} R \right\} &\equiv 0, \\ \delta_r {}^*F^{mr} &\equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Es sei schließlich nebenbei erwähnt, daß für irgendwelche X, Y-Größen

$$\left.\begin{aligned} X_{kr} Y^{kr} &\equiv {}^*X_{kr} {}^*Y^{kr}, \\ {}^*X_r {}^*Y^r &\equiv \tfrac{1}{6} X_{mnk} Y^{mnk}, \\ \nabla_k \nabla_r {}^*X^{mkr} &\equiv \tfrac{1}{3} \alpha F_{kr} {}^*X^{mkr} \equiv \alpha {}^*F^{mr} X_r, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

wenn ${}^*X^{mkr}$ und X_r dual sind.

§ 2. Hamiltonsches Prinzip und Feldgleichungen. Die einfachsten reellen und absoluten Invarianten sind:

$$\left.\begin{aligned} H_{(\mu)} &= \left\{ \tfrac{1}{2} V_{kr} \widetilde{V}^{kr} + V \widetilde{V} + W \widetilde{W} + p_r \tilde{p}^r + q_r \tilde{q}^r \right\} \sqrt{g}, \\ H_{(\varepsilon)} &= \tfrac{1}{4} F_{kr} F^{kr} \sqrt{g}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

V_{kr}, V, W, p_r, q_r, ihre konjugiert-komplexen Komplemente und F_{kr} haben gleiche Dimensionen. Ferner ist

$$H_{(g)} = \frac{1}{2\varkappa} (R - 2\lambda) \sqrt{g}, \tag{22}$$

wo $\varkappa = \dfrac{8\pi k}{c^4}$ (k Newtonsche Gravitationskonstante, λ universelle Konstante).

Als Hamiltonsche Funktion wählt nun Whittaker die Größe

$$H = H_{(\mu)} + H_{(\varepsilon)} + H_{(g)} \tag{23}$$

aus. Es muß die Variation des Integrals $\int H \, dx$ für alle Variationen

$$[p_m], [q_m], [\tilde{p}_m], [\tilde{q}_m], [\varphi_m], [g_{mn}],$$

die am Rande nebst ihren gewöhnlichen Ableitungen erster Ordnung verschwinden, ebenfalls verschwinden.

Die Variation der p_m, q_m, $\tilde{p}_m$, $\tilde{q}_m$ liefert die acht Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \nabla_r V_m^{\cdot r} &= \nabla_m V + \beta p_m, \\ \nabla_r {}^*V_m^{\cdot r} &= \nabla_m W + \beta q_m \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

nebst ihren konjugiert-komplexen Komplementen.

Man kann aus den Gleichungen (24), welche mit (18) im ganzen 16 lineare Gleichungen für die Bestimmung der 16 Größen p_m, q_m, V_{mn}, V, W bilden, andere Gleichungen zweiter Ordnung für die beiden Größenarten (p_m, q_m) und (V_{mn}, V, W) herleiten. Wenn

$$D = g^{kr} \delta_k \delta_r + 2\alpha \varphi^r \delta_r + \alpha^2 \varphi_r \varphi^r + \beta^2, \tag{25}$$

so lautet die erste Gruppe von Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} D\,p_m - R_{mr}\,p^r &= \alpha\,\{-F_{mr}\,p^r + {}^*F_{mr}\,q^r\},\\ D\,q_m - R_{mr}\,q^r &= \alpha\,\{-F_{mr}\,q^r + {}^*F_{mr}\,p^r\},\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

und die zweite Gruppe

$$\left.\begin{aligned} D\,V_{mn} - R_m^{\cdot r}\,V_{rn} + R_n^{\cdot r}\,V_{rm}&\\ = \alpha\{-F_m^{\cdot r}\,V_{rn} + F_n^{\cdot r}\,V_{rm} - F_{mn}\,V - {}^*F_{mn}\,W\},&\\ D\,V = \tfrac{1}{2}\,\alpha\,F_{mr}\,V^{mr},&\\ D\,W = \tfrac{1}{2}\,\alpha\,{}^*F_{mr}\,V^{mr}.&\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Die Variation der φ_m liefert die vier Gleichungen

$$\delta_r F_m^{\cdot r} = s_m, \tag{28}$$

wobei

$$s_m = -\frac{\alpha}{\beta}\big[V_{mr}\,\tilde{p}^r + \widetilde{V}_{mr}\,p^r + {}^*V_{mr}\,\tilde{q}^r + {}^*\widetilde{V}_{mr}\,q^r + V\,\tilde{p}_m + \widetilde{V}\,p_m + W\,\tilde{q}_m + \widetilde{W}\,q_m\big], \tag{29}$$

welche mit den vier Gleichungen der Formel (19): $\delta_r {}^*F_m^{\cdot r} = 0$, das vollkommene System elektromagnetischer Feldgleichungen liefern.

Aus (28) folgt

$$\delta_r s^r = 0 \text{ (Kontinuitätsgleichung).} \tag{30}$$

Diese letzte Gleichung folgt auch allein auf Grund der Materiewellengleichungen (24) in Verbindung mit dem Ausdruck (29).

Endlich liefert die Variation der g_{mn} die zehn Gleichungen

$$R_{mn} - \tfrac{1}{2}\,g_{mn}(R - 2\lambda) = \varkappa\,T_{mn}, \tag{31}$$

wobei

$$T_{mn} = E_{mn} + M_{mn} \tag{32}$$

mit

$$E_{mn} = -F_{mr}\,F_n^{\cdot r} + \tfrac{1}{4}\,g_{mn}\,F_{kr}\,F^{kr} \tag{33}$$

und

$$\begin{aligned} M_{mn} = -\frac{2}{\beta^2}\Big[&-(p_{mr}\,\tilde{p}_n^{\cdot r} + q_{mr}\,\tilde{q}_n^{\cdot r}) + \frac{1}{4}\,g_{mn}\,(p_{kr}\,\tilde{p}^{kr} + q^{kr}\,\tilde{q}^{kr})\\ &+ \beta\Big(\frac{1}{2}\,g_{mn}\,p^r - \varepsilon_m^{\cdot r}\,p_n\Big)\widetilde{\nabla}_r\,\widetilde{V} + \beta\Big(\frac{1}{2}\,g_{mn}\,q^r - \varepsilon_m^{\cdot r}\,q_n\Big)\widetilde{\nabla}_r\,\widetilde{W}\\ &- \beta\Big(\frac{1}{2}\,g_{mn}\,\tilde{p}^r - \varepsilon_m^{\cdot r}\,\tilde{p}_n\Big)\nabla_r\,V - \beta\Big(\frac{1}{2}\,g_{mn}\,\tilde{q}^r - \varepsilon_m^{\cdot r}\,\tilde{q}_n\Big)\nabla_r\,W\\ &+ \frac{\beta^2}{2}\,g_{mn}(V\,\widetilde{V} + W\,\widetilde{W}) - \beta^2\{-(p_m\,\tilde{p}_n + q_m\,\tilde{q}_n)\\ &+ \frac{1}{2}\,g_{mn}\,(p_r\,\tilde{p}^r + q_r\,\tilde{q}^r)\}\Big]. \end{aligned} \tag{34}$$

Es folgt nach den Bianchischen Identitäten (19)

$$\delta_r T_m^{\cdot r} = 0 \text{ (Erhaltungsgleichungen).} \tag{35}$$

Aber auch diese Gleichungen können allein auf Grund der Gleichungen (24), (28) gefolgert werden.

Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} a_r &= \frac{1}{\beta}(\nabla_r V + \beta p_r), \\ b_r &= \frac{1}{\beta}(\nabla_r W + \beta q_r), \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

so folgt wegen

$$E_{kr}\, g^{kr} \equiv 0 \tag{37}$$

aus (31), (32), (33), (34), (36)

$$R = 4\lambda - 2\varkappa\left\{\tilde{p}^r a_r + p^r \tilde{a}_r + \tilde{q}^r b_r + q^r \tilde{b}_r - p_r \tilde{p}^r - q_r \tilde{q}^r - 2 V \tilde{V} - 2 W \tilde{W}\right\}. \tag{38}$$

Nun ist nach (19) und (28)

$$\delta_r E_m^{\cdot r} = F_{mr}\, s^r. \tag{39}$$

Man kann auch berechnen, daß

$$\delta_r M_m^{\cdot r} = -F_{mr}\, s^r, \tag{40}$$

so daß die Gleichungen (35) bestehen.

Die ganze bekannte physikalische Erkenntnis wird also durch die Whittakersche Theorie wiedergegeben: Materiewellen, elektromagnetische und Gravitationsfelder.

Durch die Forderung der Kovarianz und Novarianz ist es mir gelungen, diese Theorie auf einen natürlichen Boden zu stellen.

§ 3. Diracsche Wellengleichungen. Überhaupt sind λ und $\varkappa$ sehr kleine Konstanten, so daß in erster Näherung $R \sim 0$ und $R_{mn} \sim 0$ gesetzt werden darf.

Da nicht die g_{mn}, sondern die $\frac{c^2}{2} g_{mn}$ die Rolle der Gravitationspotentiale spielen und $\frac{c^2}{2} = 4{,}5 \cdot 10^{20}\,\mathrm{cm^2\,sec^{-2}}$ ist, so können wir mit genügender Näherung bei Verwendung eines kartesischen Koordinatensystems ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $x_4 = i\,c\,t$) alle δ_m durch $\frac{\partial}{\partial x_m}$ ersetzen und $g_{mn} = \varepsilon_{mn}$ schreiben.

Es ist also

$$\left.\begin{aligned} \nabla_m &= \frac{\partial}{\partial x_m} + \alpha \varphi_m, \\ D &= \frac{\partial^2}{\partial x_r\, \partial x_r} + 2\alpha \varphi_r \frac{\partial}{\partial x_r} + \alpha^2 \varphi_r \varphi_r + \beta^2. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Wir setzen

$$\left.\begin{aligned}
&\psi_1 = p_3 + i q_4;\ \psi_2 = p_1 + i p_2;\ \psi_3 = q_3 + i p_4;\ \psi_4 = q_1 + i q_2,\\
&\omega_1 = -(p_1 - i p_2);\ \omega_2 = p_3 - i q_4;\ \omega_3 = -(q_1 - i q_2);\ \omega_4 = q_3 - i p_4,\\
&\mu_1 = i V_{43} - W;\ \mu_2 = i V_{41} - V_{42};\ \mu_3 = i V_{12} + V;\ \mu_4 = i V_{23} - V_{31},\\
&\nu_1 = -(i V_{41} + V_{42});\ \nu_2 = i V_{43} + W;\ \nu_3 = -(i V_{23} + V_{31});\ \nu_4 = i V_{12} - V.
\end{aligned}\right\} \quad (42)$$

Wenn

$$\left.\begin{aligned}
&X_m = \psi_m \text{ oder } X_m = \mu_m \text{ oder } X_m = \omega_m \text{ oder schließlich } X_m = \nu_m\\
&Y_m = \mu_m \qquad Y_m = \psi_m \qquad Y_m = \nu_m \qquad\qquad Y_m = \omega_m
\end{aligned}\right\} \quad (43)$$

sind, so lassen sich die 16 linearen Gleichungen (18), (24) für die Größen p_m, q_m, V_{mn}, V, W durch die 16 Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
-i\nabla_4 X_1 + (\nabla_1 - i\nabla_2) X_4 + \nabla_3 X_3 &= -\beta Y_1,\\
-i\nabla_4 X_2 + (\nabla_1 + i\nabla_2) X_3 - \nabla_3 X_4 &= -\beta Y_2,\\
-i\nabla_4 X_3 + (\nabla_1 - i\nabla_2) X_2 + \nabla_3 X_1 &= \beta Y_3,\\
-i\nabla_4 X_4 + (\nabla_1 + i\nabla_2) X_1 - \nabla_3 X_2 &= \beta Y_4
\end{aligned}\right\} \quad (44)$$

nebst (43) ersetzen. Wenn jetzt

$$Z_m = \psi_m \text{ oder } = \omega_m \text{ oder } = \mu_m, \text{ oder schließlich } = \nu_m, \quad (45)$$

so treten an die Stelle der Gleichungen zweiter Ordnung (26), (27) die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
DZ_1 &= -\alpha\{i F_{12} Z_1 + (i F_{23} + F_{31}) Z_2 + i F_{43} Z_3 + (i F_{41} + F_{42}) Z_4\},\\
DZ_2 &= -\alpha\{(i F_{23} - F_{31}) Z_1 - i F_{12} Z_2 + (i F_{41} - F_{42}) Z_3 - i F_{43} Z_4\},\\
DZ_3 &= -\alpha\{i F_{43} Z_1 + (i F_{41} + F_{42}) Z_2 + i F_{12} Z_3 + (i F_{23} + F_{31}) Z_4\},\\
DZ_4 &= -\alpha\{(i F_{41} - F_{42}) Z_1 - i F_{43} Z_3 + (i F_{23} - F_{31}) Z_3 - i F_{12} Z_4\}.
\end{aligned}\right\} \quad (46)$$

Dies sind die Dirac-Darwinschen Wellengleichungen zweiter Ordnung.

Nun folgt aus (45): wenn ψ_m eine Lösung der Gleichungen (46) ist, so sind auch

$$\psi_m = \omega_m = \mu_m = \nu_m \quad (47)$$

weitere Lösungen der Gleichungen (46).

Aus (47) folgt, daß die Gleichungen (44) Zwischenintegrale der Gleichungen (46) darstellen. Das ganze Lösungsverfahren besteht in der Ermittlung von Lösungen der linearen Dirac-Darwinschen Wellengleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
(\beta - i\nabla_4)\psi_1 + (\nabla_1 - i\nabla_2)\psi_4 + \nabla_3\psi_3 &= 0,\\
(\beta - i\nabla_4)\psi_2 + (\nabla_1 + i\nabla_2)\psi_3 - \nabla_3\psi_4 &= 0,\\
-(\beta + i\nabla_4)\psi_3 + (\nabla_1 - i\nabla_2)\psi_2 + \nabla_3\psi_1 &= 0,\\
-(\beta + i\nabla_4)\psi_4 + (\nabla_1 + i\nabla_2)\psi_1 - \nabla_3\psi_2 &= 0,
\end{aligned}\right\} \quad (48)$$

sodann in der Auflösung der linearen algebraischen Gleichungen

$$\psi_m = \omega_m = \mu_m = \nu_m. \tag{49}$$

Durch die sogenannte Spintransformation $'\psi = \Lambda\psi$ können andere $'\psi_m$ aufgesucht werden, die entsprechenden linearen, aus (48) durch die Spintransformation hervorgehenden Gleichungen genügen.

Diesen neuen $'\psi_m$ entsprechen andere Formeln wie (42) und folglich auch anders zusammengesetzte $'\omega_m$, $'\mu_m$, $'\nu_m$.

Sind aber $'\psi_m$ die Lösungen der transformierten linearen Gleichungen, so sind auch

$$'\psi_m = '\omega_m = '\mu_m = '\nu_m$$

weitere Lösungen.

Eine symmetrische Darstellung der auseinander durch die Spintransformation hervorgehenden linearen Wellengleichungen hat A. S. Eddington* gegeben.

Die Dirac-Darwinsche Darstellung (48) kennzeichnet sich durch die merkwürdige Eigenschaft, daß durch diese die Stromkomponenten s_m sich sehr symmetrisch aus den ψ_m** zusammensetzen:

$$\left.\begin{aligned}
s_1 &= -\frac{2e}{m_0 c^2}\{\psi_4\tilde{\psi}_1 + \tilde{\psi}_4\psi_1 + \psi_2\tilde{\psi}_3 + \tilde{\psi}_2\psi_3\},\\
s_2 &= -\frac{2e}{m_0 c^2}\{\psi_4\tilde{\psi}_2 + \tilde{\psi}_4\psi_2 + \psi_3\tilde{\psi}_1 + \tilde{\psi}_3\psi_1\},\\
s_3 &= -\frac{2e}{m_0 c^2}\{\psi_4\tilde{\psi}_3 + \tilde{\psi}_4\psi_3 + \psi_1\tilde{\psi}_2 + \tilde{\psi}_1\psi_2\},\\
s_4 &= -\frac{2ei}{m_0 c^2}\{\psi_1\tilde{\psi}_1 + \psi_2\tilde{\psi}_2 + \psi_3\tilde{\psi}_3 + \psi_4\tilde{\psi}_4\}.
\end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Es lassen sich aber für die Größen M_{mn} keine so einfachen Formeln herleiten. Doch kann man aus den ψ_m gemäß (42), (49) alle in M_{mn} vorkommenden Größen ermitteln. Es sei noch ausdrücklich betont, daß in der Whittakerschen Theorie die Größen p_m, q_m, V_{mn}, V, W, F_{mn} die Dimension Quadratwurzel aus Energiedichte haben, und nach (42) hat auch ψ_m dieselbe Dimension.

Die Dirac-Darwinschen ψ_m sind aber reine Zahlen. Deshalb müssen die Whittakerschen Gleichungen (18), (24) als reine Dichtegleichungen aufgefaßt werden. Die Analogie ist die gleiche wie zwischen

---

* A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 524, 1928.

** Die Ersetzung der p_m, q_m ... Größen durch ψ_m muß vorsichtig vorgenommen werden unter Beachtung der Fußnote auf S. 274.

den Maxwellschen Dichtegleichungen (19), (28) und den Bewegungsgesetzen des Elektrons. Es kann aber möglich sein, daß sich die Whittakerschen ψ_m von den Dirac-Darwinschen ψ_m nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden.

Unerklärlich bleibt in dieser Theorie die folgende Tatsache: In β geht die Ruhmasse m_0 entweder des Elektrons oder des Protons, oder schließlich der Lichtquanten ein, je nachdem man die Größen p_m, q_m, V_{mn}, V, W auf das Wellenfeld der entsprechenden Elektronen, Protonen, Lichtquanten bezieht. Durch was soll man aber die Lagen und Eigenschaften der einzelnen Partikelchen unterscheiden?

Es gibt zurzeit keine befriedigende Antwort auf solche Fragen. Das Pauliprinzip und die Fermistatistik sind gegründet auf die formale Ununterscheidbarkeit der Elektronen voneinander. Wie soll man aber Elektronen von Protonen und Lichtquanten unterscheiden?

Ich glaube, daß die ganzen bis heute gültigen, Feldtheorie und Wellenmechanik, obwohl sie die Erfahrungen so gut darstellen, doch nur Annäherungen an die wirklichen, uns noch unbekannten einfachen Naturgesetze sind. Ohne gründliche Revision unserer Vorstellungen von der Welt und von den ihr innewohnenden metrischen Beziehungen scheint die Physik nicht in der Lage zu sein, eine tiefere Erkenntnis zu gewinnen. In diese Richtung scheint die neue einheitliche Feldtheorie von A. Einstein helleres Licht geworfen zu haben.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 18. März 1929.

Zusatz bei der Korrektur. Die Gleichungen (48) haben die folgende Form:

$$i h_k(mn) \nabla_k \psi_n + \beta \psi_m = 0, \tag{51}$$

wobei

$$h_1(mn) = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix}, \quad h_2(mn) = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{Vmatrix},$$

$$h_3(mn) = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i \\ i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \end{Vmatrix}, \quad h_4(mn) = \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}. \tag{52}$$

Eine Spintransformation, welche die ψ_m durch die $'\psi_m$ ersetzt, ändert auch die Matrizen h_k, so daß die spintransformierten Wellengleichungen die Form

$$i'h_k(mn)\nabla_k{}'\psi_n + \beta'\psi_m = 0 \tag{53}$$

annehmen.

Die Matrizen h_k transformieren sich bei einer Lorentztransformation wie die Komponenten eines Vierervektors, aber die Matrizenkomponenten $h_k(mn)$ bilden nicht die Komponenten eines Tensors.

Wir können die Diracschen Wellengleichungen erster oder zweiter Ordnung nicht als kovariante Gleichungen auffassen, ganz im Einklang mit ihrem Ursprung in erster Näherung aus den Wellengleichungen der Whittakerschen Theorie.

Bekanntlich müssen die $h_k(mn)$ den sogenannten Orthogonalitätsbedingungen

$$\tfrac{1}{2}\{h_m(rk)h_n(ks) + h_n(rk)h_m(ks)\} = \varepsilon_{mn}\cdot\varepsilon_{rs} \tag{54}$$

genügen.

Sie sollen außerdem Komponenten Hermitescher Matrizen darstellen, d. h.

$$h_k(mn) = \bar{h}_k(nm). \tag{55}$$

A. S. Eddington hat nachgewiesen, daß es im ganzen 136 verschiedene zulässige Systeme von Matrizen h_k gibt.

In der Theorie von G. Temple* werden die Diracschen Gleichungen durch die kovarianten Gleichungen

$$h^{nkm}\nabla_k\Phi_n - \beta\Phi^m = 0 \tag{56}$$

ersetzt. Schreibt man aber die Gleichungen (56) in eine der zulässigen Formen (51) um und berechnet man dann die Stromkomponenten S_m und die Komponenten P^{mn} des Polarisationstensors nach der Theorie von G. Temple, so gelangt man zu sehr unbefriedigendem Ergebnis, obwohl ja übrigens seine Ausführungen einwandfrei sind. Ich halte es für unberechtigt die ψ_m-Größen durch die Komponenten eines Vierervektors Φ_m zu ersetzen, obwohl dies auf den ersten Blicke naheliegend erscheint.

Bezüglich des geometrischen Gewandes der Whittakerschen Theorie ist das Folgende zu erklären:

Sie ist auf dem Boden der früheren Gravitationstheorie von A. Einstein errichtet mit Hinzunahme neuer Elemente, die aus der Forderung der Normierungsinvarianz entspringen und die eng mit dem elektromagnetischen Potentiale φ_m zusammenhängen. Ich habe auch an die

* Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 352, 1929.

neue einheitliche Feldtheorie von A. Einstein gedacht, aber mir konnte es nicht gelingen, die Grundgleichungen dieser letzten Theorie aus einem Hamiltonschen Prinzip abzuleiten. Erfreulicherweise ist dies aber in allerletzter Zeit Herrn Einstein gelungen. Obschon gewisse, aber auch lediglich auf irrtümlichen Auffassungen der geometrischen Grundlagen beruhende, Einwände gegen die neue Einsteintheorie (Schouten, Eddington u. a.) gemacht worden sind, scheint mir gerade diese Theorie das richtige Modell zur Verständigung der Naturerscheinungen geliefert zu haben. Ich hoffe in einer darauffolgenden Mitteilung das Quantenproblem von diesem Standpunkte aus anzufechten.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 1. Mai 1929.

Sedimentation und Benetzungswärme. II.

(Kurze Mitteilung.)

Von **B. Iliin** und **B. Rosanow** in Moskau.

(Eingegangen am 17. April 1929.)

Die Verfasser haben durch kalorimetrische Messungen die quantitative Größe der Veränderung der Benetzungswärme von Pulvern mit einer Lösung bei Konzentrationsänderung dieser Lösung experimentell festgestellt.

B. Iliin und W. Tarassoff* haben gezeigt, wie es möglich ist, die Adsorptionskonstanten (die Menge des adsorbierten Gases und die Adsorptionswärme) mit den allgemeinen physikalischen (molekularkinetischen und elektrischen) Konstanten zu verbinden. Die Vereinigung der Erscheinungen von Gasadsorption und Verdichtung oberflächenaktiver Stoffe in Lösungen an der Trennungsgrenze (Gibbseffekt) gestattet uns, erstens die Beziehung zwischen Adsorptionswärme und Konzentration** zu finden und zweitens die Erscheinungen an der Trennungsgrenze vom Gesichtspunkt des Konkurrenzprinzips der Molekeln um ihren Platz an der Grenzfläche*** zu erklären. Die Benetzung (welche die Sedimentation der Suspensionen begleitet) ist nichts anderes wie eine Adsorption**** Die Veränderungen, welche an der Grenze suspendierte Partikel/Flüssigkeit beim Hinzufügen anderer Stoffe in die Flüssigkeit entstehen, müssen natürlich bestimmte Veränderungen der Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze, also der Benetzungswärme, hervorrufen. Daher stellt eine parallele Untersuchung der Sedimentation von Suspensionen und Emulsionen wie auch der Benetzungswärmen ein großes Interesse für die Erklärung der physikalischen Natur dieser Erscheinungen dar. Es gibt jedoch in dieser Richtung sehr wenig Arbeiten†. Wie S. Wosnessensky†† gezeigt hat, verändert das Hinzufügen von Säuren und Laugen die Sedimentationsfähigkeit (Stabilität) von Suspensionen. Die von Iliin nach einer anderen Methode vorgenommenen Messungen der Stabilität

---

* B. Iliin, Phil. Mag. **48**, 193, 1924; W. Tarassoff, Phys. ZS. **25**, 369, 1924; B. Iliin, ZS. f. Phys. **33**, 435, 1925; Phil. Mag. **50**, 1144, 1925; B. Iliin (unter Mitwirkung von P. Rehbinder, W. Sementschenko, W. Tarassoff u. a.), Molekularkräfte und ihre elektrische Natur, 1929 (Monographie, russisch).

** B. Iliin, Phys. ZS. **26**, 497, 1925; **27**, 591, 1926.

*** B. Iliin, Journ. f. angew. Phys. **2**, 251, 1925 (russisch); W. Sementschenko, ZS. f. phys. Chem. **129**, 176, 1927; P. Rehbinder, ebenda **129**, 161, 1927.

**** W. Tarassoff, l. c.

† H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 226, 1922.

†† Kolloid-ZS. **31**, 333, 1922; **33**, 32, 1923.

von Suspensionen und Emulsionen haben dieses Resultat bestätigt und gestatteten, ein neues Phänomen der Sedimentationshysteresis* festzustellen.

Die vorliegende Arbeit stellt experimentell den Effekt der Veränderung der Benetzungswärme von Pulvern mit einer Lösung bei Konzentrationsänderung dieser Lösung fest.

Die Methodik hat im gegebenen Falle eine besonders wichtige Bedeutung, weil nur eine einwandfreie Methodik gestattet, nicht an der tatsächlichen Feststellung der Veränderung der Benetzungswärme in Lösungen zu zweifeln.

Die zu untersuchende Lösung, welche gleichzeitig als kalorimetrische Flüssigkeit dient, wurde in ein Silberkalorimeter gegossen, das in ein Dewargefäß gestellt wurde. Das Dewargefäß befand sich in einem breiten Mantel mit zwei Wänden. Der mit einem Pulver gefüllte metallische Zylinder wurde bis zu einer gewissen Höhe in die Lösung getaucht, um auf diese Weise ein möglichst vollständiges Wärmegleichgewicht zwischen Lösung und Pulver zu erreichen. Dies Zylindergefäß wurde unten mit einem doppelten Verschluß versehen, der hermetisch abgeriegelt wurde (zur Verhinderung des Eindringens der Lösung) und der, wenn nötig, das Pulver in die Lösung auszuschütten erlaubte. Das Thermometer (wir benutzten Beckmannthermometer und Thermoelement) und der durch einen Motor in Betrieb gesetzte Rührer wurden ebenfalls in die Lösung getaucht. Alle am kalorimetrischen Prozeß teilnehmenden Körper wurden vor dem Eintauchen in das Dewargefäß des Kalorimeters 8 bis 10 Minuten lang in einem Thermostat untergebracht. Dadurch wurde eine Verkleinerung des Temperaturverlaufes des Kalorimeters in der Vorperiode des kalorimetrischen Prozesses wie auch eine gewünschte Richtung dieses Verlaufes (Temperaturzunahme) zum Zwecke der Verkleinerung der Korrektion wegen Wärmeaustausches erreicht. Als dieser mit einer Stoppuhr erkannte beständige Verlauf der Temperatur erreicht worden war (wobei die Temperaturen des Mantels und der Luft notiert wurden), wurde das Pulver ausgeschüttet. Sofort zeigte das Thermometer eine schnelle Temperaturzunahme (Hauptperiode). Später begann ein beständiger langsamer Temperaturverlauf (Nachperiode), und die Messung wurde beendet.

Bei der Berechnung der Benetzungswärme aus der beobachteten Temperaturveränderung in Grammkalorien für 1 g Pulver wurde die Korrektion wegen Wärmeaustausches** und die Korrektion wegen Ver-

* ZS. f. phys. Chem. **122**, 137, 1926.

** A. Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chem., Bd. 3; W. Luginin und A. Schukarew, Lehrbuch der Kalorimetrie, 1905 (russisch).

änderung der spezifischen Wärme von Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen* eingeführt. Die Berechnung der Korrektion wegen des herausragenden Fadens des Thermometers und der Korrektion wegen des Kaliberfehlers der Thermometerkapillare zeigte die geringe Größe dieser Korrektionen bei den beobachteten kleinen Temperaturanstiegen. Die Korrektion** wegen der Trägheit des Thermometers überstieg gewöhnlich nicht die Fehlergrenzen des Versuchs.

Die Pulver, welche von uns zur Untersuchung benutzt wurden, gehören den lyo(hydro)phoben und lyo(hydro)phylen Gruppen an. In der Tabelle 1 sind die experimentellen Daten der Benetzungswärme für einen Vertreter der ersten Gruppe, für Kohlenpulver***, und für einen Vertreter der zweiten Gruppe, für Glaspulver***, gegeben.

Als Benetzungsflüssigkeiten dienten bei den Messungen der Tabelle 1 Methylalkohollösungen verschiedener Konzentrationen in Wasser. Methylalkohol und Wasser wurden durch Destillation gereinigt.

Tabelle 1.

Benetzungswärme in Grammkalorien für 1 g Pulver.
(Methylalkohol in Wasser, Holzkohlepulver und Pulver aus Glaswatte.)

Konzentration des Methylalkohols in Gewichtsprozenten	0	8,1	20,8	44,1	100
Benetzungswärme für 1 g Kohlenpulver (Quasibenetzung) . . .	5,8	10,6	13,0	16,0	17,0
Benetzungswärme für 1 g Glaspulver	0,11	—	0,07	—	0,04

Der wahrscheinliche Fehler der Messung der Benetzungswärme für Kohlenpulver ist $\pm 5\,\%$, für Glaspulver $\pm 14\,\%$ (der Wärmeeffekt ist bedeutend kleiner). In jedem Falle liegt der Effekt der Änderung der Benetzungswärme bei Konzentrationszunahme (von 5,8 g-Kalorien auf

---

* Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

** W. Jaeger u. H. v. Steinwehr, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 50, 1903; M. Popow und W. Swentoslawsky, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 948, 1914.

*** Das Kohlenpulver (Holzkohle Nr. 5a) haben wir von M. Dubinin erhalten, der es nach der von ihm beschriebenen Methode hergestellt hatte (Kohle Nr. 6, siehe Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 864, 1928), wofür wir ihm hier bestens danken. Dies Kohlenpulver ändert beim Schütteln mit „reinem" Wasser (besondere Destillation durch eine Quarzröhre, vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Phys., 14. Aufl., S. 32, 1923) den Widerstand des Wassers von 30000 Ω auf 20000 Ω und p_H von 5,0 auf 6,1 (ionenfreie Kohle). Das Glaspulver wurde aus Glaswatte von Kahlbaum durch Zermahlen in einer Mühle hergestellt, worauf es mit „reinem" Wasser gespült und dann getrocknet wurde. Das auf diese Weise hergestellte Glaspulver ändert beim Schütteln mit „reinem" Wasser den Widerstand des Wassers von 40000 Ω auf 1500 Ω.

17,0 g-Kalorien) weit über den Fehlergrenzen des Versuchs und ist auf diese Weise experimentell festgestellt.

Für lyophyle Pulver nimmt die Benetzungswärme im allgemeinen mit Anwachsen der molekularkinetischen und elektrischen Konstanten (Oberflächenspannung, Dielektrizitätskonstante) der benetzenden Flüssigkeiten zu, für lyophobe Pulver jedoch ab.

Wir untersuchten auch die Benetzungswärmen der Pulver in verschiedenen Farbenlösungen (Methylviolett, Methylenblau u. a.), aber die Veränderung der Benetzungswärme mit der Konzentration erwies sich als gering, und wir haben keine Sicherheit, daß dieser Effekt nicht innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs liegt.

Zur theoretischen Bearbeitung der Benetzungswärmen der Pulver in reinen Flüssigkeiten und in Lösungen ist es wesentlich, die Aufmerksamkeit darauf zu richten, daß die Benetzungsfläche S von 1 g Pulver in manchen Fällen, wie es scheint, für verschiedene benetzende Flüssigkeiten nicht die gleiche ist, wie das aus den Daten Gurwitschs* hervorgeht, der gezeigt hat, daß sich der Zerstäubungsgrad (Dispersität) von einer Flüssigkeit zur anderen verändert (Tabelle 2). Unter der Voraussetzung, daß der Zerstäubungsgrad z der Benetzungsfläche S proportional ist, ist $q = \frac{Q}{z}$ (Benetzungswärme für die gleiche Benetzungsfläche) fast konstant $\left(\frac{Q}{z} = \text{const}\right)$.

Tabelle 2.

Benetzungswärme von Floridin mit reinen Flüssigkeiten.

Benetzende Flüssigkeit	Benetzungswärme Q	Zerstäubungsgrad z %	$\frac{Q}{z}$
Wasser	30,2	2,8	11
Aceton	27,3	1,7	16
Methylalkohol	21,8	1,6	14
Essigester	18,5	1,1	18
Äther	10,5	0,9	12
Chloroform	8,4	0,86	10
Benzol	4,6	0,4	12
Tetrachlorkohlenstoff	4,6	0,3	17
Hexan	3,9	0,2	18

Physikalisches Laboratorium der Moskauer Akademie für Aviatik. Moskauer Institut für Physik und Biophysik.

* Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 813, 1915.

Kristalleigenschaften und Kristallisationsbedingungen.

Von **Adolf Smekal** in Halle a. d. Saale.

(Eingegangen am 24. April 1929.)

In der Gesamtheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kristalle werden zwei Gruppen unterschieden, je nachdem ob Beeinträchtigung der Güte des Einkristallbaues durch Kornverfeinerung, Verunreinigung und plastische Verformung eine Kristalleigenschaft praktisch ungeändert läßt oder merklich (meist größenordnungsmäßig) beeinflußt. Die struktur-„unempfindlichen" Eigenschaften werden von der Gittertheorie des Idealkristalls beherrscht und sind als reine „Gittereigenschaften" des Realkristalls aufzufassen; auch im beliebig gestörten Kristall sind ihre Träger praktisch unbeeinflußt bleibende Idealgittergebiete. Aus letzterem Grunde können die zu gleicher Zeit variablen struktur-„empfindlichen" Eigenschaften nicht oder nicht ausschließlich mittels gittertheoretischer Ansätze beschrieben werden; sie sind ganz oder teilweise als „Lockerstellen"-Eigenschaften des Realkristalls anzusehen und als solche auch experimentell nachweisbar. Die Herstellung von Kristallen mit verschieden zahlreichen „Lockerbausteinen" sollte danach gleichbedeutend sein mit Kristallen, die sich ausschließlich in bezug auf ihre struktur-„empfindlichen" Eigenschaften voneinander unterscheiden, sonst aber als gleichartig gelten können. Natürliche und künstlich aus Lösung entstandene, sowie aus der Schmelze, also bei erheblich höherer Temperatur gezogene Steinsalzkristalle zeigen in der Tat die erwähnten Verschiedenheiten. Dies gilt namentlich auch für die besonders eingehend untersuchte Ionenleitfähigkeit, die bei reinsten Schmelzflußkristallen fast tausendmal größer gefunden wird als bei Lösungskristallen; Folgerungen hieraus für die Tragweite der von Joffé seinerzeit gegebenen Standard-Leitfähigkeitswerte reinster Lösungskristalle. Schließlich wird erörtert, inwieweit das bedeutend verschiedene Ausmaß der Lockerstellenbildung mit dem Unterschied der Kristallisationstemperaturen in Verbindung gebracht werden kann.

§ 1. Die systematische Untersuchung jener Kristalleigenschaften, bezüglich deren die wirklichen oder „Realkristalle" von dem Idealmodell der Gittertheorie verschieden sind, hat immer deutlicher die Unterscheidungsmöglichkeit zweier Typen von Kristalleigenschaften dargetan, die schon bei anderen Gelegenheiten* als struktur-„empfindliche" und struktur-„unempfindliche" Eigenschaften auseinandergehalten worden sind.

Die struktur-„unempfindlichen" Kristalleigenschaften sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Maßzahlen praktisch davon unabhängig gefunden werden, ob man es mit ein- oder vielkristallinem Material zu tun hat, ob chemisch reinstes oder mäßig verunreinigtes Material vorliegt, ob unbearbeitetes oder bildsam verformtes Material benutzt wird. Bei nichtregulären Stoffen ist für solche Vergleichungen natürlich eine angemessene

* A. Smekal, Mitt. Techn. Versuchsamt Wien **16**, 1927; ZS. d. Ver. D. Ing. **72**, 667, 1928; Metallwirtschaft **7**, 776, 1928; ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928.

Berücksichtigung der Orientierungseinflüsse erforderlich, welche die verschiedenen Eigenschaftsanisotropien mit sich bringen. Geläufige Beispiele für struktur-„unempfindliche" Eigenschaften sind: chemischer und thermischer Energieinhalt, Elastizitätsmoduln, Wärmeausdehnung, röntgenoptische Gitterstruktur usw.

Bei den struktur-„empfindlichen" Kristalleigenschaften dagegen ist jede Beeinträchtigung des einkristallinen Molekularbaues durch Kornverfeinerung, Verunreinigung oder plastische Verformung von erheblichem, mitunter größenordnungsmäßigem Einfluß. Hierher gehören: Elastizitätsgrenze, Zerreißfestigkeit, thermisches und elektrisches Leitvermögen, innere lichtelektrische Empfindlichkeit, Diffusionsvorgänge, chemische Angreifbarkeit usw. Der Umstand, daß man durch Auswahl einer geeigneten „Vorgeschichte" die Maßzahlen dieser Eigenschaften innerhalb bestimmter Grenzen, gewissermaßen willkürlich, einstellen kann, bedingt ihre ausgezeichnete Bedeutung für die technische Anwendung.

§ 2. Das Zentralproblem der heutigen Kristallphysik erblicken wir in der Frage, wie das allgemeine Zusammenbestehen von struktur-„unempfindlichen" und struktur-„empfindlichen" Eigenschaften molekulartheoretisch verstanden werden kann. Die v. Laue-Bornsche Gittertheorie des „Idealkristalls" hat alle struktur-„unempfindlichen" Kristalleigenschaften qualitativ und meist auch quantitativ trefflich wiederzugeben gelehrt. Die struktur-„unempfindlichen" Kristalleigenschaften sind danach als Eigenschaften des idealen Kristallgitterbaues aufzufassen. Die empirische Unempfindlichkeit solcher Eigenschaften gegenüber allen möglichen Beeinträchtigungen der Güte des Einkristallbaues berührt nur im ersten Augenblick paradox; sie ist wohlverständlich, solange im verunreinigten oder plastizierten Ein- wie Vielkristall ideal gebaute Kristallgebiete von solcher Zahl und Größe vorhanden sind, daß die Gesamtzahl der sie aufbauenden „Gitterbausteine" mit der Gesamtzahl aller Molekularbausteine noch praktisch zusammenfällt. Setzt man die Korngröße eines Vielkristallaggregates so weitgehend herab, daß die Anzahl der Korngrenzenbausteine von der gleichen Größenordnung wird wie jene der im Korninnern befindlichen Gitterbausteine, dann müßte allerdings auch mit einer Veränderlichkeit von struktur-„unempfindlichen" Eigenschaften gerechnet werden. In der Tat ist z. B. die Verbrennungswärme des „amorphen" Graphits verschieden von jener des gewöhnlich-kristallinen Graphits, obgleich in beiden Fällen derselbe Gitterbau vorliegt; auch die „amorphen" glasartigen Stoffe lassen mehrfach eine Beeinflußbarkeit von sonst struktur-„unempfindlichen" Eigenschaften erkennen.

Gittertheorie und „Unempfindlichkeit“ gegenüber Struktureinflüssen sind also miteinander vereinbar, so daß die „unempfindlichen“ Kristalleigenschaften auch beim verunreinigten oder plastizierten Ein- und Vielkristall als „reine“ Gittereigenschaften anzusprechen sind.

Dagegen kann die Gittertheorie die Variabilität der struktur-„empfindlichen“ Kristalleigenschaften nicht wiedergeben. Alle hierzu entworfenen Theorien haben naturgemäß eine entsprechende einheitliche Variabilität des Kristallgitters oder der Gitterbausteine voraussetzen müssen, die aber widerlegt wird durch die Tatsache der gleichzeitigen Unveränderlichkeit der „unempfindlichen“ Kristalleigenschaften; die Beherrschung dieser letzteren durch die Gittertheorie gibt uns ja unmittelbar den Nachweis an die Hand, daß die Wirksamkeit zumindest der Hauptmenge aller Gitterbausteine keinerlei merkliche Veränderung erfährt. Neben diesen allgemeinen Widerspruch zwischen Idealgittertheorie und struktur-„empfindlichen“ Eigenschaften tritt der schon früher in den meisten Einzelfällen besonders geführte Nachweis, daß die hauptsächlichsten Träger dieser Eigenschaften nicht Gitterbausteine sind*, so daß es sich dabei sicherlich nicht um Gittereigenschaften (zumindest nicht um reine Eigenschaften dieser Art**) handeln kann. Nur die Grenzen, innerhalb derer die struktur-„empfindlichen“ Eigenschaften verändert werden können, haben hin und wieder Beziehungen zu gittertheoretischen Folgerungen gezeigt***. Es liegt auf der Hand, daß auch jede weitere Ausgestaltung der Gittertheorie diese Schwierigkeiten nicht zu beseitigen vermag.

Nachdem die struktur-„empfindlichen“ Kristalleigenschaften mit zunehmender Beeinträchtigung des Einkristallbaues bedeutende systematische Änderungen aufweisen, war es naheliegend, ihren Mechanismus, zumindest teilweise, mit den Abweichungen vom idealen Kristallbau zu verknüpfen,

---

* Zum Beispiel lichtelektrische und Verfärbungseigenschaften: A. Smekal, Phys. ZS. **27**, 837, 1926 (im Anschluß an Ergebnisse von Lenard, Gudden und Pohl); Wien. Anz. 1926, S. 195; Ionenleitung: ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927, ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928; plastische Verformung: A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 22, 46; F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

** Struktur-“empfindliche“ Kristalleigenschaften, deren Mechanismus offensichtlich überwiegend im Gitterbau zu suchen ist, bei denen die Lockerstruktur also nur eine sekundäre Rolle spielt, sind die metallische Elektrizitätsleitung und das Wärmeleitvermögen.

*** Zum Beispiel: Maximale mechanische Verfestigbarkeit und idealgittertheoretische Festigkeit, Qualität der Ionenleitung in Schmelzpunktnähe, elektrische Festigkeit dünnster Schichten (Holst und Oosterhuis, Joffé) und elektrische Idealgitterfestigkeit.

da ja gerade deren Ausmaß hierbei geändert wird. Die am Orte solcher „Abweichungen“ („Lockerstellen“) vorhandenen „Lockerbausteine“ aller Art fanden sich ausnahmslos im Innern auch der vollkommensten bisher untersuchten Realkristalle. Damit ergab sich die Möglichkeit, die Gesamtheit aller struktur-„empfindlichen“ Kristalleigenschaften als teilweise oder ausschließliche Folge des „Lockerbaues“ der Realkristalle aufzufassen. Eine solche Auffassung ließ die Notwendigkeit naher Zusammenhänge zwischen den verschiedenen struktur-„empfindlichen“ Kristalleigenschaften voraussehen, deren Existenz bereits in zahlreichen Fällen experimentell direkt bestätigt worden ist; z. B. zwischen plastischer Verformung und lichtelektrischer Empfindlichkeit*, lichtelektrischer Wirkung und Rekristallisation**, Rekristallisation und Wiederkehr „druckzerstörter“ Phosphoreszenz***, Ionenleitung und plastischer Verformung****, Rekristallisation und Ionenleitung †, lichtelektrischer Wirkung und elektrischem Leitvermögen †† usw.

Mit der damit bereits weitgehend gesicherten Erkenntnis, daß die struktur-„empfindlichen“ Kristalleigenschaften keine reinen Gittereigenschaften sind, sondern überwiegend Eigenschaften des Lockerbaues der Realkristalle darstellen müssen, erscheint eine grundsätzliche Lösung der Schwierigkeit erbracht, wieso „empfindliche“ und „unempfindliche“ Kristalleigenschaften nebeneinander bestehen können. Die Veränderlichkeit der struktur-„empfindlichen“ Eigenschaften wird mit der Möglichkeit in Verbindung gebracht, die Anzahl und Qualität einer verhältnismäßig geringen Menge von „Lockerbausteinen“ abzuändern, ohne gleichzeitig eine praktisch merkliche Beeinflussung der weitaus zahlreicheren Menge der „Gitterbausteine“ herbeizuführen.

---

* A. Smekal, Wien. Anz. 1927, S. 22, 46; K. Przibram, Wien. Ber. **136** [2a], 43, 435, 1927; ZS. f. Phys. **41**, 833, 1927.

** K. Przibram, Wien. Anz. 1929, S. 8.

*** A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **7**, 535, 1926; Phys. ZS. **27**, 837, 1926.

**** A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927; Z. Gyulai und D. Hartly, ZS. f. Phys. **51**, 378, 1928; F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929; D. Hartly, Diss. Szeged 1929. Der negative Befund von A. Joffé und E. Zechnowitzer, ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926, erklärt sich aus der Wahl zu hoher Versuchstemperaturen. — Da die metallische Elektronenleitung überwiegend durch einen Gittermechanismus bestimmt ist, sind hier die Verformungseffekte etwas anderer Beschaffenheit, siehe z. B. M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **51**, 321, 1928; ihre Deutung begegnet keinen wesentlichen Schwierigkeiten.

† A. Smekal, Wien. Anz. 1928, S. 62; Naturwissensch. **16**, 262, 1928; F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

†† Nachweis der Existenz eines lichtelektrischen Sekundärstromes durch B. Gudden und R. Pohl.

§ 3. Wenn die vorausgesetzte Beziehung der struktur-„empfindlichen" Kristalleigenschaften zu den Lockerbausteinen der Realkristalle zutrifft, dann ist noch ein weiterer Weg denkbar zu einer Abänderung dieser Eigenschaften, als die Möglichkeiten der Kornverfeinerung, Verunreinigung und plastischen Verformung des Kristallmaterials. Gelingt es nämlich, reinste Kristalle mit verschieden zahlreichen Mengen von „Lockerbausteinen" systematisch herzustellen, dann sollten diese in ihren struktur-„empfindlichen" Eigenschaften — und nur in diesen — voneinander verschieden sein. Das Problem der Herstellung derartiger Kristalle ist natürlich nicht nur von Wichtigkeit für diese neue Prüfungsmöglichkeit der benutzten Grundvorstellungen, seine völlige Beherrschung könnte auch für die technischen Anwendungen der Stoffphysik von erheblicher Bedeutung werden.

Nachdem die innere Diffusion in Festkörpern in den meisten Fällen außerordentlich langsam erfolgt, muß die besondere Lagerung der als „Lockerbausteine" bezeichneten Kristallbausteine im wesentlichen anläßlich der Kristallentstehung zustande kommen. Infolge der oberflächlichen Verzerrungen des Kristallgitters*, vor allem aber wegen der Wärmeschwingungen des wachsenden Kristallbaues wird keineswegs jedes dazu energetisch befähigte Teilchen aus Dampf, Lösung oder Schmelze einen gittertheoretisch vorgesehenen Platz am wachsenden Kristallkörper einzunehmen und sogleich einzunehmen brauchen. Die gegenteilige Auffassung bedeutet jedenfalls eine gute Näherung für den Großvorgang des Kristallwachstums, wie die neueren Betrachtungen von Kossel für ideal wachsende Kristalle vom Steinsalztypus gezeigt haben**. Will man aber den Einzel-

---

* Vgl. hierzu die theoretischen Ergebnisse von J. E. Lennard-Jones und B. M. Dent, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 247, 1928. — Nachdem das Manuskript schon abgeschlossen war, ist mir die reizvolle Überlegung von F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 253, 1929, zu Gesicht gekommen, in der, gleichfalls ausgehend von den oberflächlichen Verzerrungen des Kristallgitters, auf gittertheoretischem Wege eine größenordnungsmäßige Abschätzung der Größe der ideal gebauten Kristallgittergebiete im Realkristall vorgenommen wird, deren Ergebnis mit meinen seinerzeitigen Abschätzungen erstaunlich gut übereinstimmt. Es sei bemerkt, daß diese Überlegungen sich streng genommen auf den absoluten Nullpunkt beziehen und das Problem der Spaltebenenorientierung offen lassen. Die weiter unten besprochenen experimentellen Feststellungen zeigen, daß man schon jetzt bei dieser ersten Näherung allein nicht stehenbleiben kann; doch ist es von größter Wichtigkeit, zu sehen, daß auch die weitgehendste Temperaturerniedrigung bei der Kristallbildung wenig Aussicht hat, „Idealkristalle" hervorzubringen. Auf gewisse Schwierigkeiten der Betrachtungen von Zwicky wird bei anderer Gelegenheit zurückzukommen sein.

** W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928, S. 1.

heiten des realen Wachstums gerecht werden, dann kann man der gittertheoretischen Anlagerung nur eine gewisse, allerdings große Wahrscheinlichkeit zuschreiben. Neben der Möglichkeit, daß energetisch zu gittertheoretischer Anlagerung befähigte Bausteine trotzdem nicht angelagert werden, ist dann auch noch jene von nichtgittertheoretischer Anlagerung in Betracht zu ziehen, insbesondere überall dort, wo schon die energetisch-gittertheoretischen Gesichtspunkte kein glattes Wachstum Ebene für Ebene ermöglichen würden. Die niedrigst indizierte Ebene, bei der dies nach Kossel beispielsweise am Steinsalz eintreten sollte, ist die Rhombendodekaederebene; käme es hier durch unvollständiges Wachstum zu winzigen Hohlraumbildungen, dann müßten die Hohlraumbegrenzungen aus Würfelebenen zusammengesetzt sein. Eine große Anzahl solcher im übrigen regellos entstandener Hohlräume würde dann gerade jene statistische Ordnung besitzen, die man von „Lockerstellen" zu erwarten hat, auf deren Vorhandensein die Würfelspaltbarkeit und Rhombendodekaedergleitung des Steinsalzes zurückgeführt werden muß. Obgleich diese Betrachtung von einer beweiskräftigen Schlußkette noch weit entfernt ist, scheint uns ihr Ergebnis immerhin dafür zu sprechen, daß die benutzten Grundvorstellungen vernünftig sind; die Annahme hohlraumartiger Lockerstellen wird auch durch das Verhalten der Ionenleitung nahegelegt, freilich ohne die einzig mögliche zu sein.

Wird die Lockerstellenbildung im Sinne dieser Erwägungen mit einem zeitlich und räumlich statistischen Charakter des realen Wachstumsvorganges in Verbindung gebracht, dann muß damit gerechnet werden, daß die Wahrscheinlichkeit für die gittertheoretische Anlagerung eines Kristallbausteines außer von lokalen Besonderheiten der molekularen Konfiguration auch von den makroskopischen Kristallisationsbedingungen abhängig ist und dadurch auch die Lockerstellenbildung hiervon beeinflußt werden kann. Leider besteht zurzeit wenig Hoffnung, den Einfluß solcher Bedingungen unter einwandfrei vergleichbaren Voraussetzungen experimentell studieren zu können. Doch scheint es uns bereits genügend bemerkenswert, daß ein derartiger Einfluß überhaupt vorhanden ist und beim Vergleich der Produkte jener beiden Verfahren zur Kristallzüchtung in Erscheinung tritt, die mit Recht als weitgehendst „sauber" gelten: der Kristallisation aus wässeriger Lösung und aus dem Schmelzflusse. Dies besonders festzustellen, wird durch zwei Umstände nahegelegt. Einerseits, weil die Verschiedenheit des Ionenleitvermögens in Kristallen beiderlei Herkunft unbekannt war und selbst ihre Möglichkeit noch kürzlich bestritten worden ist, gemeinsam mit F. Quittner unternommene

Leitfähigkeitsmessungen an Steinsalzkristallen die Realität eines größenordnungsmäßigen Unterschiedes jedoch sicherzustellen vermochten*. Andererseits, weil der oben geäußerten Erwartung gemäß alle zwischen Schmelzfluß- und Lösungskristallen gefundenen Verschiedenheiten tatsächlich nur bei struktur-„empfindlichen" Kristalleigenschaften vorhanden sind, wie die im folgenden gegebene Übersicht zeigt.

§ 4. Die folgenden Vergleichungen beziehen sich auf Alkalihalogenide, im besonderen auf Steinsalzkristalle. Natürliche Steinsalz- und Sylvinkristalle sind aus wässeriger Lösung bei „tiefer" Temperatur ($T < 373$) entstanden und unterscheiden sich von künstlichen merklich anscheinend nur durch ihre Verunreinigungen. Da für die eigenen Versuche große, nach dem schönen Verfahren von Spangenberg** gezüchtete Lösungskristalle nicht zur Verfügung standen, mußten wir uns mit elektrolytisch gereinigten, natürlichen Lösungskristallen zufrieden geben; dieses elegante, von Tubandt herrührende Reinigungsverfahren konnte durch Benutzung der bedeutenden, bei hohen Feldstärken von uns gefundenen Leitfähigkeitssteigerung*** trotz tiefer Temperaturlage (90° C)**** so sehr beschleunigt werden, daß die Existenz eines unveränderlichen Endwertes der Leitfähigkeit mit ganz erheblich gesteigerter Sicherheit festgestellt werden konnte, als dies vordem möglich war. Die von uns benutzten Schmelzflußkristalle ($T = 1073$) waren, ähnlich wie die anderer Autoren, aus reinstem Material nach dem Kyropoulosverfahren gewonnen und von F. Blank zur Verfügung gestellt†.

I. Lichtelektrische bzw. Verfärbungseigenschaften. Nachdem die gelbe Röntgen- bzw. Radiumstrahlenfärbung der Steinsalzkristalle und ebenso die analogen Färbungen der übrigen Alkalihalogenide als unmittelbarster Lockerstellenindikator aufzufassen sind, sei zunächst hervorgehoben, daß natürliche Steinsalzkristalle verschiedener Herkunft und reinste künstliche Lösungskristalle nach Leitmeier†† bei der Färbung

---

* Vorläufige Mitteilung: A. Smekal und F. Quittner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 9, 37, 1928. Siehe die in Kürze hier erscheinende ausführliche Mitteilung der Messungen von F. Quittner.

** K. Spangenberg, N. Jahrb. f. Min. (Mügge-Festband) 1928, S. 1197; A. Neuhaus, ZS. f. Krist. 68, 15, 1928.

*** Siehe die erwähnte vorläufige Mitteilung.

**** Wie wir gefunden haben, treten bei höheren Temperaturen charakteristisch gesetzmäßige Tempereffekte ein, die hierdurch vermieden werden konnten. Vgl. F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) 3, 162, 1929.

† F. Blank, Diss. Wien 1928 (erscheint in den Wien. Ber.).

†† H. Leitmeier, Tscherm. Min. Mitt. 38, 591, 1925.

und Entfärbung nicht die geringsten Unterschiede erkennen lassen*. Schmelzflußkristalle dagegen zeigen — auch bei den anderen Alkalihalogeniden — eine ganz erheblich tiefere Verfärbbarkeit**, die das Vorhandensein einer bedeutend größeren (mindestens zehnfachen) Anzahl von Lockerbausteinen anzeigt als in Lösungskristallen. Getemperte natürliche NaCl- und KCl-Kristalle geben tiefere Verfärbungen als ungetemperte Lösungskristalle, ebenso Lösungskristalle, die durch rasches Abdampfen des Lösungsmittels entstanden sind***; in keinem Falle wird jedoch die hohe Verfärbbarkeit der Schmelzflußkristalle erzielt. Diese Verschiedenheit äußert sich auch sehr eindringlich in der verschieden großen Halbwertsbreite der spektralen Absorptionskurve der Färbungen****.

II. Kohäsionseigenschaften. Nachdem durch Plastizierung eine erhebliche Vermehrung der Lockerbausteine eintritt, die mittels der Färbemethode systematisch verfolgt werden konnte, war zunächst von Interesse, auch hierin einen Unterschied zwischen Lösungs- und Schmelzflußkristallen festzustellen. Die ersteren liefern eine gesteigerte Färbbarkeit, welche jener der ungestörten Schmelzflußkristalle nahekommt; die Plastizierung der Schmelzflußkristalle ergibt eine bedeutend geringere Zunahme†. Nimmt man an — was plausibel erscheint —, daß die Absolutänderung der Lockerbausteinanzahl bei der Gleitebenenbildung in beiden Fällen wenigstens von gleicher Größenordnung ist, so ist dieses Ergebnis wohl verständlich; ein sicherer diesbezüglicher Unterschied wäre nur durch sehr sorgfältige quantitative Versuche feststellbar.

Viel einfacher ist es, nach makroskopischen Unterschieden der Zerreißfestigkeit oder der Schubfestigkeit zu suchen. Die beim Spalten der Kristalle gewonnene Erfahrung ließ eine deutlich geringere Trennfestigkeit der Schmelzflußkristalle erkennen; auch ist bereits bekannt, daß die Spaltbarkeit durch längeres Tempern verbessert werden kann††. Die quantitative Festlegung des Unterschiedes durch Zerreißversuche

---

* Zur Kennzeichnung der Empfindlichkeit, insbesondere der Entfärbungsbeobachtung, sei erwähnt, daß nach einer unveröffentlichten Beobachtung von F. Quittner bereits Temperung bei 250° C einen deutlichen Effekt erkennen läßt.

** E. Jahoda, Wien. Ber. **135** [2a], 675, 1926; K. Przibram, ZS. f. Phys. **41**, 833, 1927; Wien. Ber. **136** [2a], 435, 1927; R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 798, 1928. — Die stärkere Anfärbbarkeit der Schmelzflußkristalle bestätigt sich auch bei Färbung mit Quarzultraviolett, worüber in Kürze mit F. Blank berichtet werden wird (Zusatz bei der Korrektur).

*** E. Jahoda, l. c.

**** W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

† A. Smekal, Naturwissensch. **16**, 760, 1928.

†† E. Jahoda, l. c., S. 683.

erfordert ein genügend umfangreiches Material an Schmelzflußkristallen und ist in Vorbereitung. In diesem Zusammenhang sei übrigens betont, daß es natürliche Lösungskristalle verschiedener Herkunft von merklich verschiedener Zerreißfestigkeit gibt, was ebenfalls auf einen Einfluß verschiedener Kristallisationsbedingungen zurückzuführen sein mag. Die nachfolgend vereinigten Messungsergebnisse verschiedener Autoren für Zimmertemperatur gruppieren sich um die beiden beträchtlich verschiedenen Werte von rund 500 und 150 g/qmm.

Zerreißfestigkeit natürlicher Steinsalzkristalle bei Zimmertemperatur.

545 g/qmm	L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869.
571 „	A. Sella und W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 636, 1893, vgl. E. Schmid, Proc. Int. Congr. Delft 1925, Tab. 2.
578 „	W. Voigt, Wied. Ann. **53**, 43, 1894.
450 „	A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.
150 „	H. Kindt, Diss. Greifswald 1925.
440 „	A. Joffé und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925.
150 „	H. Schober (Wien 1928, unveröffentlicht).

Eine sehr ausgesprochene Abhängigkeit der Schubfestigkeit von Cadmiumkristallen von den Kristallisationsbedingungen haben soeben Boas und Schmid mitgeteilt*; durch die Ergebnisse gleichfalls angestellter Temperungsversuche wird die Annahme nahegelegt, daß dabei hauptsächlich die Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelzflußkristalle wirksam war.

III. Wärmeleitvermögen. Für das Wärmeleitvermögen von Schmelzfluß- und Lösungskristallen des NaCl liegen die sehr wertvollen Messungen von Eucken und Kuhn vor**. Mit Rücksicht auf die hier ganz besonders störende Rolle von Verunreinigungen ist bemerkenswert, daß der benutzte Lösungskristall künstlich (von Goldbach) aus reinem Material gezüchtet war. Es ergab sich:

NaCl-Schmelzflußkristall $T = 273$ $\lambda = 0{,}021\,28$,
NaCl-Lösungskristall $T = 273$ $\lambda = 0{,}022\,83$,

ferner die Andeutung einer ähnlichen Verschiedenheit für KCl***. Der Unterschied liegt, wie bisher ausnahmslos, im Sinne zahlreicherer Lockerbausteine beim Schmelzflußkristall.

---

* W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 16, 1929.

** A. Eucken und G. Kuhn, ZS. f. phys. Chem. **134**, 193, 1928, Tab. 1 Nr. 10 und 11.

*** l. c. Tab. 1, Nr. 9 (Druckfehler!) gegen Nr. 8.

IV. Diffusion. Eigene Versuche über die additive Färbung von NaCl-Schmelzflußkristallen und -Lösungskristallen durch eindiffundierenden Natriumdampf ließen bei den ersteren ein deutlich vergrößertes Diffusionsvermögen feststellen, bereits qualitativ erkennbar an der unter gleichen Versuchsbedingungen gefundenen rascheren Anfärbbarkeit der Schmelzflußkristalle, sowie der Verschiedenheit des Farbtones bei der kolloidalen Anreicherung des eingeführten Metalles. Diese Verschiedenheit des Farbtones wurde anläßlich elektrolytischer Überführungsversuche auch von anderer Seite notiert*. Bei KCl und KBr fand Gyulai an additiv gefärbten Schmelzflußkristallen bis zu zehnmal höhere Absorptionskoeffizienten der amikroskopischen Färbung als an ebenso gefärbten natürlichen NaCl-Lösungskristallen**, was ebenfalls für ein höheres Diffusionsvermögen in den Schmelzflußkristallen zu sprechen scheint.

V. Ionenleitvermögen. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen an natürlichen elektrolytisch gereinigten Lösungskristallen und künstlich erhaltenen Schmelzflußkristallen von NaCl wurden von meinem Mitarbeiter F. Quittner bei 90° C***, und unabhängig von Gingold bei 20° C**** angestellt. Quittner konnte Schmelzflußkristalle benutzen, deren Abkühlung bis auf Zimmertemperatur zeitlich etwa im Verhältnis 1 : 20 verändert wurde, Gingold untersuchte Schmelzflußkristalle, die mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten (1 : 3) gewachsen waren. Eine sichere systematische Abhängigkeit von diesen Faktoren konnte am Leitvermögen der Schmelzflußkristalle nicht erkannt werden. Quittner fand (90°) für neun Schmelzflußkristalle Leitfähigkeitswerte von $1{,}7 \cdot 10^{-13}$ bis $5 \cdot 10^{-14}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$; die optisch mangelhaftesten von den untersuchten vierzehn natürlichen Lösungskristallen gaben dagegen höchstens $8 \cdot 10^{-15}$, die besten Lösungskristalle nur $2 \cdot 10^{-16}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$. Gingold erhielt (20°) für drei Schmelzflußkristalle Leitfähigkeiten ähnlicher Variationsbreite wie Quittner, nämlich $7 \cdot 10^{-17}$ bis $3 \cdot 10^{-17}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$, für drei ausgesuchte natürliche Lösungskristalle $1{,}4 \cdot 10^{-19}$ bis $5 \cdot 10^{-20}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

Wie man sieht, bilden die Leitfähigkeitswerte der Lösungs- und der Schmelzflußkristalle bei beiden Meßtemperaturen völlig getrennte Gruppen. Das Leitvermögen der Schmelzflußkristalle ist rund 500mal größer als das der besten Lösungskristalle. Diese Differenz ist eher als

---

* T. E. Phipps und R. T. Leslie. Journ. Chem. Soc. Amer. **50**, 2412, 1928.

** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **87**, 889, 1926.

*** A. Smekal und F. Quittner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **9**, 37, 1928, ferner F. Quittner, ZS. f. Phys. (erscheint demnächst).

**** J. Gingold, ZS. f. Phys. **50**, 633, 1928.

eine untere denn eine obere Grenze zu werten. Da Verunreinigungen leitfähigkeitssteigernd wirken*, und die natürlichen Lösungskristalle etwa hundertmal mehr Verunreinigungen** enthalten als die gezüchteten Schmelzflußkristalle, muß das Leitvermögen ebenso reiner Lösungskristalle tiefer angesetzt werden als die gemessenen Tiefstwerte, wodurch der Unterschied gegen die Schmelzflußkristalle weiter vergrößert wird. Eine zweite Ursache, die im gleichen Sinne wirksam ist, wird uns noch weiter unten begegnen.

Wie Joffé gezeigt hat, ist es durch oftmaliges Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser bei Zimmertemperatur möglich, Ammoniumalaunlösungskristalle herzustellen, deren Leitfähigkeiten nur mehr eine Variationsbreite von etwa 10% besitzen; mit Kupfervitriol sowie den Nitraten von Ag, Na, K wurde in gleicher Weise vorgegangen, jedoch wurden keine Versuche oder Vergleiche mit reinen Schmelzflußkristallen angestellt*. Unsere und Gingolds Ergebnisse zeigen, daß man eine ähnliche Verschärfung der Leitfähigkeitswerte bei Schmelzflußkristallen zu erwarten hat, wenn es gelingt, eine weitergehende Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen für das Kristallwachstum aus der Schmelze herbeizuführen, als dies bisher möglich ist. Die Ergebnisse an Schmelzflußkristallen lassen aber keinen Zweifel übrig, daß man dabei, zumindest beim NaCl, zu anderen, bedeutend höheren Leitfähigkeiten kommen wird als bei den Lösungskristallen. Die von Joffé erhaltenen Standardwerte der Leitfähigkeiten gewinnen damit eine andere, grundsätzlich nicht weniger große Bedeutung als jene, in der sie ursprünglich erscheinen mußten und mit der sie auch seither in die Literatur übergegangen sind***. Nach der Feststellung, daß Lösung und Schmelzfluß Kristalle verschiedener Leitfähigkeiten liefern, sind die Joffé schen Zahlen nunmehr anzusehen als Standardwerte für Kristalle, die bei Zimmertemperatur mit einer bestimmten Wachstumsgeschwindigkeit aus wässeriger Lösung entstanden sind, aber nicht mehr als Standardwerte für reine Kristalle schlechthin.

Diese nur bedingte Tragweite der an Lösungskristallen gemessenen Leitfähigkeitswerte wird weiter beleuchtet durch unsere Messungen an

---

* A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

** Vgl. die Angaben von T. Barth und G. Lunde, ZS. f. phys. Chem. **126**, 417, 1927.

*** Siehe die zusammenfassenden Darstellungen von B. Gudden, Ergebn. d. ex. Naturwiss. **3**, 116, 1924; G. v. Hevesy, Geiger-Scheel-Handbuch Bd. XIII, 263, 1928.

getemperten und bewässerten Steinsalzkristallen*. Beim Wachstum aus der Lösung scheint es grundsätzlich notwendig zu sein, daß Mutterlaugeneinschlüsse zustandekommen, solange die Entstehung von Lockerstellen als unvermeidbar anzusehen ist, wie die Verfärbungseigenschaften selbst der reinsten Lösungskristalle (siehe oben) bestätigen. Den Einfluß solcher Einschlüsse auf das Leitvermögen haben wir durch Messungen an verformungsfrei** bewässerten und hierauf bei Zimmertemperatur getrockneten Steinsalzkristallen zu beurteilen gesucht. Obwohl die Abwesenheit von Oberflächenleitung nachgewiesen war, ergaben sich systematisch Leitfähigkeitszunahmen. Dies spricht dafür, daß das Leitvermögen einschlußfreier Lösungskristalle, falls solche überhaupt je herstellbar würden, noch kleiner anzusetzen wäre als nach den bisherigen Tiefstmessungen und den dazu angestellten Erwägungen.

Entfernt man die Lösungseinschlüsse der elektrolytisch gereinigten, natürlichen NaCl-Lösungskristalle durch Tempern, dann tritt regelmäßig eine Leitfähigkeitszunahme ein, die auf einer weitergehenden Zerstörung des Kristallbaues durch das Entweichen des hochgespannten Dampfes beruht, dem unter Umständen sichtbare Plastizierung von Kristallteilen vorangeht. Bei den von Joffé hergestellten hochgereinigten Lösungskristallen scheinen Temperversuche nicht angestellt worden zu sein, so daß einstweilen ungewiß ist, ob auch dort nachweisbare Tempereffekte möglich sind***. — Die Temperung der NaCl-Schmelzflußkristalle ergab unter geeigneten Bedingungen Leitfähigkeitsabnahmen bis zu einer halben Größenordnung und beruht offensichtlich auf der Beseitigung oder Milderung innerlicher Orientierungsstörungen durch Wärmespannungen****. Die Tempereffekte an Lösungs- und Schmelzflußkristallen besitzen demnach verschiedenartige, auf das Leitvermögen im entgegengesetzten Sinne wirkende

---

* F. Quittner und A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

** Wie a. a. O. gezeigt wird, treten durch Plastizierung bewässerter Kristalle Leitfähigkeitsabnahmen auf.

*** Aus den Angaben der Joffé'schen Veröffentlichungen ist nur zu entnehmen, daß die Ammoniumalaunlösungskristalle anläßlich der vorgenommenen Leitfähigkeitsmessungen bis zu 63° C erhitzt wurden, was zur Austreibung etwaiger Laugeneinschlüsse natürlich nicht hingereicht hätte.

**** Wir sind geneigt anzunehmen, daß die von Boas und Schmid bei Cadmiumschmelzflußkristallen gefundenen Tempereffekte (l. c.) auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Ferner sei angemerkt, daß F. Knauer und O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 779, 1929, durch Tempern eine Verbesserung des Reflexionsvermögens natürlicher Lösungskristalle für Molekularstrahlen gefunden haben (S. 786), ebenso daß James einen Einfluß auf das Reflexionsvermögen von Röntgenstrahlen gefunden hat, vgl. R. W. James und G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 155, 1928, S. 157.

Ursachen. Trotzdem dadurch eine sehr erhebliche Verminderung der Leitfähigkeitsunterschiede dieser beiden Kristall-„Rassen" herbeigeführt wird, ist es in keinem Falle gelungen, aus ursprünglich unbeeinflußten Lösungs- und Schmelzflußkristallen Objekte von übereinstimmenden Leitvermögen herzustellen — ganz ebenso wie dies auch hinsichtlich der Verfärbungseigenschaften (siehe oben) nicht gelungen war.

Die Messungen Quittners ergaben schließlich auch noch bedeutende Unterschiede für die Feldstärkenabhängigkeit des Leitvermögens der Schmelzfluß- und Lösungskristalle, die in anderem Zusammenhange eingehender besprochen werden sollen. Zusammenfassend kann jedenfalls festgestellt werden, daß auch am Ionenleitvermögen Verschiedenheiten zwischen Schmelzfluß- und Lösungskristallen sichergestellt sind, die ausnahmslos das Vorhandensein einer größeren Menge von Lockerbausteinen im Schmelzflußkristall anzeigen als im Lösungskristall.

§ 5. Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß tatsächlich alle geprüften struktur-„empfindlichen" Kristalleigenschaften eine deutliche Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen erkennen lassen, wie dies nach den eingangs entwickelten Anschauungen erwartet worden war. Dagegen treten keine Verschiedenheiten bei den struktur-„unempfindlichen" Eigenschaften auf, wie z. B. durch Kontrolle der Dichte* und durch Aufnahme des Röntgeninterferenzbildes besonders bestätigt worden ist**. Diese Feststellungen gelten zunächst für Schmelzfluß- und Lösungskristalle in dem Zustande, in dem sie durch die Kristallbildung erhalten wurden, und sind als solche rein empirischer Natur. Dasselbe gilt von den Verschiedenheiten, die auch nach langwieriger Temperung gefunden wurden. Ob eine beliebig fortsetzbare Temperung etwa zur Konvergenz gegen einen gemeinsamen Endzustand führen könnte, braucht hier mangels bestimmter Anzeichen dafür nicht weiter erörtert zu werden. Doch sei darauf hingewiesen, daß hier die Möglichkeit von „Metastabilitäten" ähnlicher Art besteht, wie sie bei den Untersuchungen von E. Cohen über die Reproduzierbarkeit physikalischer und chemischer Konstanten von Festkörpern aufgesucht und geprüft werden — freilich ohne daß der Rückschluß auf eine Polymorphie der Substanz dann noch als bindend angesehen werden dürfte***.

---

* Nach orientierenden Versuchen von F. Blank mittels der Schwebemethode dürften die Dichteunterschiede nicht größer als höchstens $5 \cdot 10^{-4}$ sein.

** J. Gingold, l. c.

*** Vgl. hierzu E. Cohen, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927. — Auf S. 46 spricht Cohen hier die Ver-

Nachdem alle Ergebnisse besagen, daß bei den Schmelzflußkristallen stets bedeutend mehr Lockerbausteine vorhanden sind als bei den Lösungskristallen, wäre es von großem Interesse, die Frage zu beantworten, welche von den verschiedenen Bedingungen bei der Kristallentstehung hierfür in erster Linie verantwortlich zu machen sind. Allerdings muß hierzu nochmals hervorgehoben werden, daß das Wachstum aus Lösung und aus Schmelze auch dann nicht in voller Strenge miteinander vergleichbar wäre, wenn die Geschwindigkeit der Stoffanlagerung und auch die Kristallisationstemperatur in beiden Fällen völlig gleichgehalten werden könnten. Es scheint, als ob die Bildung lösungsmittelhaltiger Einschlüsse bei den Lösungskristallen ebenso unvermeidlich sein wird wie eine zusätzliche innerliche Zerstörung des Kristalls bei nachträglicher Beseitigung dieser Einschlüsse. Am günstigsten wäre noch die Kristallbildung durch Sublimation, doch müßte hier wiederum für die weitgehendste Vermeidung von Fremdgaseinschlüssen gesorgt werden, wenn, wie bei Steinsalz *, mit einem merklichen Eindringen gasförmiger Verunreinigungen in den fertigen, anderweitig erzeugten Vergleichskristall nicht zu rechnen ist.

Sieht man von diesen Schwierigkeiten ab, dann kommt hauptsächlich die Anlagerungsgeschwindigkeit sowie die Temperatur der Kristallentstehung in Betracht. Die zur Erzielung großer, makroskopisch einheitlicher Schmelzflußkristalle bisher erforderlichen Wachstumsgeschwindigkeiten können beim Wachstum aus der Lösung nur durch beschleunigtes Abdampfen des Lösungsmittels verwirklicht werden, so daß auf diesem Wege Kristallgrößen, wie sie für exakte Leitfähigkeitsmessungen notwendig sind, nicht erhalten werden können. Hier bleibt nur die Färbungsmethode übrig, die aber nach Jahoda (siehe oben) auch hier noch zwischen Schmelzfluß- und Lösungskristallen zu deutlichen Unterschieden führt. Hält man dies mit dem Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen an be-

---

mutung aus, daß u. a. eine Polymorphie auch des Steinsalzes als „äußerst wahrscheinlich" anzusehen sei. Cohen gibt aber selbst an, daß die seinerzeit von Person und Berthelot erhaltenen Unterschiede in den Lösungswärmen von ungeschmolzenem und geschmolzenem NaCl bei zweifacher späterer Nachprüfung (durch W. Ostwald und durch Beketow) nicht bestätigt werden konnten; auch hat weder das Röntgenspektrum von NaCl-Lösungskristallen bei hoher Temperatur (bis maximal 770° C untersucht, vgl. F. Rinne, ZS. f. Krist. **64**, 455, 1926), noch jenes von Schmelzflußkristallen bei Zimmertemperatur (J. Gingold, l. c.) jemals eine Andeutung von Polymorphie erkennen lassen. — Für den mir schon vor längerer Zeit zuteil gewordenen Hinweis auf eine mögliche Beziehung der Lockerstellenfragen zu dem Cohenschen Problemkreis bin ich Herrn Prof. G. Bredig sehr zu Dank verpflichtet.

* Siehe hierzu F. Durau, Ann. d. Phys. **87**, 307, 1928.

wässerten und getemperten Kristallen zusammen, dann spricht das alles wohl deutlich für einen merklichen Einfluß der Kristallisationstemperatur, die gerade bei den Alkalihalogeniden, absolut gerechnet, in dem bedeutenden Ausmaße von nahezu 1 : 4 variiert erscheint. Alle Tempereffekte sowie die Färbungsunterschiede an rasch und langsam entstandenen Lösungskristallen belegen ferner den Einfluß der Stoffanlagerungsgeschwindigkeit als sehr maßgebend mit Sicherheit. Welcher von beiden Einflüssen auch dominieren mag — im Grunde genommen sind sie doch beide durch die Unregelmäßigkeit der thermischen Molekularbewegung bedingt. Und so scheint es, daß man die Existenz der Lockerstellen in jedem Falle als ein neues eindrucksvolles Zeugnis für den statistischen Charakter der Molekularvorgänge ansehen darf, gewissermaßen als eine Art „gefrorene" Brownsche Molekularbewegung.

Die vorstehende Untersuchung wurde zum größten Teile noch im Wiener II. Physikalischen Universitätsinstitute ausgeführt. Für die Überlassung wertvollen, undeformierten Steinsalzmaterials bin ich Herrn Prof. Dr. H. Michel, Direktor am Wiener Naturhistorischen Staatsmuseum, zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ferner danke ich meinem verehrten Freunde Prof. Dr. H. Leitmeier für die liebenswürdige Überlassung der bei seinen früheren Untersuchungen benutzten Steinsalzproben, Herrn Dr. F. Blank für die Herstellung der Schmelzflußkristalle, ganz besonders aber Herrn Prof. Dr. K. Przibram für seine freundliche Unterstützung bei den Verfärbungsversuchen am großen Radiumpräparat des Wiener Radiuminstitutes.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Zusammenarbeit mit Herrn Dr. F. Quittner ermöglicht und seine Leitfähigkeitsmessungen durch Mittel und Leihgabe von Apparaten unterstützt. Dafür, daß sie ihre wirksame Förderung auch nach Österreich lieh, sei besonders warmer Dank gesagt.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik, Ostern 1929.

Beitrag zur Quantenmechanik der Moleküle.

Von **H. Ludloff** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1929.)

Nach dem Gedanken des Bohrschen Aufbauprinzips werden z. B. die Eigenwerte des Grundzustandes und eines angeregten Zustandes des H_2-Moleküls aus den Eigenwerten zweier H_2-Molekülionen zusammengesetzt; hierbei ergibt sich die doppelte Anzahl von Wechselwirkungen wie bei Heitler-London (§ 1). — Die zur elastischen Reflexion führenden Eigenwerte sind immer solche, die bei adiabatischer Zusammenführung der Kerne in höher gelegene Atomeigenwerte übergeführt werden müssen (§ 2). Bei der Rechnung kann die Polarisation in erster Näherung leicht mitberücksichtigt werden; die „Ionen"eigenfunktionen werden automatisch mitgeführt (§ 3, 4, 5). Die Übereinstimmung mit den Messungen ist auch im angeregten Zustand durchweg als gut zu bezeichnen (§ 6).

Die Bindung des Wasserstoffmoleküls ist in letzter Zeit mehrfach Gegenstand quantenmechanischer Berechnungen gewesen. Fast alle Autoren gehen nach dem Vorgang von London und Heitler* aus von der Wechselwirkung zweier weit getrennter Wasserstoffatome; denn diese Näherungsform hat sich als geeignet erwiesen, die Frage nach der Anzahl der möglichen Wechselwirkungsenergien und damit die Valenzfrage der Chemie in qualitativer Weise zu beantworten. Da die Molekülbildung aber nicht allein von den durch den Symmetriecharakter bestimmten Möglichkeiten abhängt, sondern ebenso sehr eine energetische Frage ist, scheint es vernünftig, auch noch eine andere Näherungsform zu untersuchen. Zu diesem Zwecke denken wir uns das Molekül ähnlich aufgebaut wie ein analoges Atom, durch sukzessives Einfangen von Elektronen. Ob es zweckmäßig ist, ein solches Aufbauprinzip bei Molekülen anzuwenden, hängt von den Kopplungsverhältnissen der Elektronen im speziellen Falle ab und kann nur durch Vergleich mit der Erfahrung entschieden werden. Aber auch abgesehen von der Güte der Näherung ist zu beachten, daß bei einer solchen Art der Annäherung die Anzahl der Wechselwirkungsenergien eine andere ist wie bei der Näherungsform von London und Heitler. Unser Verfahren sei an den Termen des Wasserstoffmoleküls erläutert.

---

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

§ 1. Abzählung und Charakterisierung der Wechselwirkungsenergien. Im Felde zweier Wasserstoffkerne a und b von gegebenem festen Abstand R seien sukzessive zwei Elektronen in gleichen oder verschiedenen Quantenzuständen eingefangen; man erhält dann sukzessive die Elektronenenergien zweier Wasserstoffmolekülionen von gegebenem und gleichem Kernabstand, solange man von der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen absieht. In dieser ersten Näherung setzt sich also die Eigenfunktion des Moleküls produktweise aus den Eigenfunktionen der beiden Ionen zusammen. (Ähnlich wie sich die Eigenfunktion des He-Atoms produktweise aus den Eigenfunktionen zweier He-Ionen zusammensetzt.) Bevor wir an die Zusammensetzung der Moleküleigenfunktion gehen, müssen wir einen Ansatz für die Eigenfunktion von H_2^+ haben. Wir setzen das H_2^+-Ion aus einem Wasserstoffatom und einem fremden H-Kern zusammen. Dabei kann sich das Elektron entweder beim Kern a befinden und der Kern b als Störung wirken, oder umgekehrt. Wenn nun ψ_i und φ_i die Eigenfunktionen zweier wasserstoffähnlicher Atome mit den Kernen a und b und dem Elektron i bedeuten und wir die Störung des fremden Kernes durch die zu bestimmende Kernladung z berücksichtigen, so sind $(\psi_i + \varphi_i)$ bzw. $(\psi_i' - \varphi_i')$* die kernsymmetrische bzw. -antisymmetrische Eigenfunktion von H_2^+ (vgl. hierzu § 2 und § 3).

Nach dem oben Gesagten erhalten wir hieraus für das Wasserstoffmolekül folgende Eigenfunktionen (ohne Normierung) im Grundzustand:

$$\left.\begin{aligned}
\Psi_{\mathrm{I}} &= [(\psi_1+\varphi_1)(\psi_2+\varphi_2)] = \psi_1\psi_2 + \varphi_1\varphi_2 + \varphi_1\psi_2 + \psi_1\varphi_2,\\
\Psi_{\mathrm{II}} &= [(\psi_1+\varphi_1)(\psi_2'-\varphi_2') + (\psi_2+\varphi_2)(\psi_1'-\varphi_1')]\\
&= (\psi_1\psi_2' + \psi_2\psi_1') - (\varphi_1\varphi_2' + \varphi_2\varphi_1') - (\psi_1\varphi_2' - \psi_1'\varphi_2)\\
&\quad + (\varphi_1\psi_2' - \varphi_1'\psi_2),\\
\Psi_{\mathrm{III}} &= [(\psi_1+\varphi_1)(\psi_2'-\varphi_2') - (\psi_2+\varphi_2)(\psi_1'-\varphi_1')]\\
&= (\varphi_1\psi_2' + \varphi_1'\psi_2) - (\psi_1\varphi_2' + \psi_1'\varphi_2) + (\psi_1\psi_2' - \psi_1'\psi_2)\\
&\quad - (\varphi_1\varphi_2' - \varphi_1'\varphi_2),\\
\Psi_{\mathrm{IV}} &= [(\psi_1'-\varphi_1')(\psi_2'-\varphi_2')] = \psi_1'\psi_2' + \varphi_1'\varphi_2' - \varphi_1'\psi_2' - \varphi_2'\psi_1'.
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hierbei sind nicht die Produkte der H_2^+-Eigenfunktionen selbst gewählt, sondern Linearkombinationen solcher Produkte, damit die Eigenfunktionen $\psi_{\mathrm{I}} \ldots \psi_{\mathrm{IV}}$ bezüglich Kern- und Elektronenvertauschung einen bestimmten Symmetriecharakter aufweisen, der in Tabelle 1 angegeben ist

* Der Apostroph soll andeuten, daß in der kernantisymmetrischen Eigenfunktion eine andere Kernladung z zu wählen ist wie in der symmetrischen.

Die Eigenfunktion I und IV, welche bezüglich der Kern- und Elektronenvertauschung denselben Symmetriecharakter zeigen, unterscheiden sich bei Verschiebung eines Elektrons vom Kern a nach Kern b, wobei sich I symmetrisch, IV antisymmetrisch verhält.

Tabelle 1.

Ψ_i	Kern-vertauschung	Elektronen-vertauschung
I	sym	sym
II	anti	sym
III	anti	anti
IV	sym	sym

In einem angeregten Zustand, wo noch die Resonanzentartung berücksichtigt werden muß, erhalten wir folgende acht Eigenfunktionen:

$$\left.\begin{aligned}
&(\psi_1^{\mathrm{I}} + \varphi_1^{\mathrm{I}})\,(\psi_2^{\mathrm{II}} + \varphi_2^{\mathrm{II}}) \pm (\psi_2^{\mathrm{I}} + \varphi_2^{\mathrm{I}})\,(\psi_1^{\mathrm{II}} + \varphi_1^{\mathrm{II}}),\\
&(\psi_1^{\mathrm{I}} + \varphi_1^{\mathrm{I}})\,(\psi_2'^{\mathrm{II}} - \varphi_2'^{\mathrm{II}}) \pm (\psi_2^{\mathrm{I}} + \varphi_2^{\mathrm{I}})\,(\psi_1'^{\mathrm{II}} - \varphi_1'^{\mathrm{II}}),\\
&(\psi_1'^{\mathrm{I}} - \varphi_1'^{\mathrm{I}})\,(\psi_2^{\mathrm{II}} + \varphi_2^{\mathrm{II}}) \pm (\psi_2'^{\mathrm{I}} - \varphi_2'^{\mathrm{I}})\,(\psi_1^{\mathrm{II}} + \varphi_1^{\mathrm{II}}),\\
&(\psi_1'^{\mathrm{I}} - \varphi_1'^{\mathrm{I}})\,(\psi_2'^{\mathrm{II}} - \varphi_2'^{\mathrm{II}}) \pm (\psi_2'^{\mathrm{I}} - \varphi_2'^{\mathrm{I}})\,(\psi_1'^{\mathrm{II}} - \varphi_1'^{\mathrm{II}});
\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

die oberen Indizes geben die Quantenzustände an.

Auch hier sind aus dem oben erwähnten Grunde nicht die Produkte selbst, sondern wiederum Linearkombinationen gewählt, deren Symmetriecharakter in Tabelle 2 angegeben ist.

Tabelle 2.

$\overline{\Psi}_i$	Kern-vertauschung	Elektronen-Vertauschung	$\overline{\Psi}_i$	Kern-Vertauschung	Elektronen-Vertauschung
I	sym	sym	V	anti	sym
II	sym	anti	VI	anti	anti
III	anti	sym	VII	sym	sym
IV	anti	anti	VIII	sym	anti

Ebenso muß auch hier zur vollständigen Charakterisierung der Eigenfunktionen noch das Verhalten bei Verschiebung eines Elektrons von einem Kern zum anderen herangezogen werden.

Bezüglich der Anzahl der möglichen Energiezustände (vier im Grundzustand, acht im angeregten Zustand) bemerken wir eine Verdopplung gegenüber der Anzahl, welche wir aus der Untersuchung von Heitler und London kennen. Diese Verdopplung rührt her von der automatischen Mitberücksichtigung der „Ionenlösungen“ $(\psi_1\psi_2,\ \varphi_1\varphi_2)$; denn zu derselben Anzahl von Eigenfunktionen wären wir gelangt, wenn wir von der

Vorstellung ausgegangen wären, daß z. B. der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls sich auf folgende vier Arten realisieren läßt*:

	Kern a	Kern b
Elektronen	1	2
	2	1
	1,2	—
	—	1,2

Bevor wir an eine Berechnung der Termwerte gehen, versuchen wir uns darüber klar zu werden, welche von den vier, bzw. acht Eigenfunktionen zur Molekülbildung führen werden. Wir behaupten, daß nur solche Eigenfunktionen hierfür in Betracht kommen, in denen keine kernantisymmetrische H_2^+-Lösung als Faktor auftritt. Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Behauptung bleibt im Grundzustand von H_2 nur eine Eigenfunktion Ψ_I (Singlett), in einem angeregten Zustand zwei Eigenfunktionen $\overline{\Psi}_I$ und $\overline{\Psi}_{II}$ (Singlett und Triplett) übrig, bezüglich der Anzahl in Übereinstimmung mit London-Heitler bzw. Hylleraas**.

§ 2. Das Abwandern der kernantisymmetrischen Eigenwerte. Wir haben noch unsere obige Behauptung zu beweisen und zeigen zunächst, daß die kernantisymmetrischen Lösungen von H_2^+ zur elastischen Reflexion führten. Zu diesem Zwecke untersuchen wir das Verhalten der Eigenfunktionen bei Änderung des Kernabstandes; insbesondere wollen wir eine Aussage darüber gewinnen, welche Form die Eigenfunktionen und Eigenwerte für den Grenzfall $R = 0$ annehmen; hierbei wird sich herausstellen, daß eine gewisse Gruppe von Eigenwerten mit abnehmendem R nach höheren Eigenwerten abwandert. Dieses bedeutet, daß bei beliebigen Kernabständen die Wechselwirkungsenergie positiv ist und scheint uns charakteristisch zu sein für den Fall, der in der Londonschen*** Valenztheorie elastische Reflexion bedeutet. Die Schrödingergleichung für H_2^+ lautet

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E' + \frac{\varepsilon^2}{r_1} + \frac{\varepsilon_2}{r_2}\right]\psi = 0, \qquad (3)$$

wo r_1 und r_2 die Entfernungen vom Elektron nach den Kernen a, b; R den Kernabstand und $E' = E - \frac{\varepsilon^2}{R}$ die Elektronenenergie bedeutet (siehe Fig. 1). Sei $f(r_1 r_2)$ eine Lösung der Differentialgleichung, dann ist auch

* Vgl. hierzu W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.
** E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **51**, 150, 1928.
*** F. London, ebenda **46**, 455, 1928.

$f(r_2 r_1)$ aus Symmetriegründen eine Lösung, und $f(r_1 r_2) \pm f(r_2 r_1)$ stellt die kernsymmetrische bzw. kernantisymmetrische Eigenfunktion dar. Wir führen nun die beiden Kerne adiabatisch zusammen und sehen zu, welche Form die Eigenfunktionen annehmen. Für $R \to 0$ oder $r_1 \to r_2$ geht unsere Differentialgleichung in die Differentialgleichung des Wasserstoffproblems über; E' sind dann die Eigenwerte, ψ die Eigenfunktionen des He-Ions. Da jedem Eigenwert des He-Ions zwei Eigenwerte des H_2^+-Ions wegen der Vertauschbarkeit der Kerne entsprechen, werden beim Übergang vom Zweizentren- in das Einzentrenproblem immer zwei Eigenwerte und zwei Eigenfunktionen zusammenfallen.

Wir beschränken uns hier auf das ebene Zweizentrenproblem, d. h. auf die Eigenfunktionen, in denen $m = 0$ ist. Dann sind die kern-

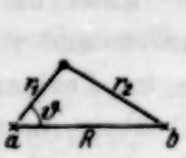


Fig. 1.

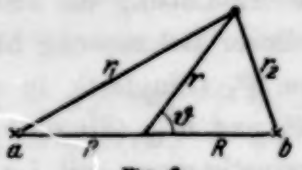


Fig. 3.

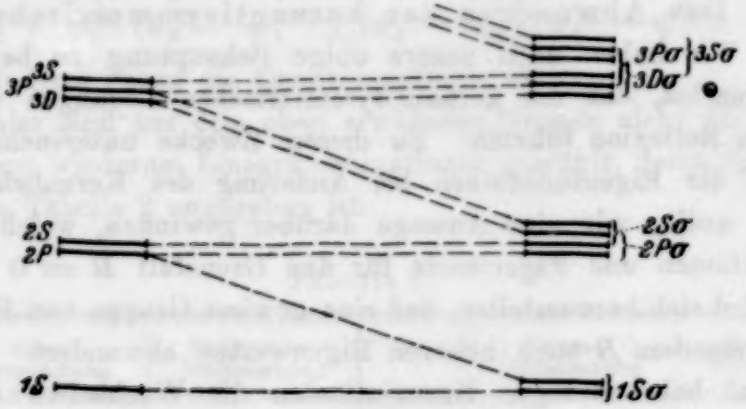


Fig. 2.

symmetrischen Eigenfunktionen bei weit getrennten Kernen jeweils den entsprechenden Eigenfunktionen des He^+ zuzuordnen ($1S \to S$, $2S \to 2S$, $2P\sigma \to 2P\sigma$), während die kernantisymmetrischen Eigenfunktionen bei weiten Kernen abwandern mit abnehmendem R in Eigenfunktionen des He^+, bei denen die Quantenzahlen n und l um 1 größer sind als beim Ausgangssystem, und zwar in der Art, wie es die Fig. 2 zeigt*.

Wir wollen dieses Verhalten der Eigenfunktionen nun auch analytisch formulieren; wir bilden also die normierten Funktionen:

$$\lim_{r_1 = r_2} \frac{f(r_1 r_2) \pm f(r_2 r_1)}{\sqrt{\int [f(r_1 r_2) \pm f(r_2 r_1)]^2 \, d\tau}}. \tag{4}$$

* Vgl. hierzu F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.

Für die kernsymmetrische Eigenfunktion ergibt sich

$$\lim_{r_1=r_2} S = \lim_{r_1=r_2} \frac{f(r_1 r_2)+f(r_2 r_1)}{\sqrt{\int [f(r_1 r_2)+f(r_2 r_1)]^2 d\tau}} = \frac{f(rr)}{\sqrt{\int f^2(rr)\, d\tau}} = \text{const.} f(rr). \quad (5)$$

Für die kernantisymmetrische Eigenfunktion ergibt sich

$$\lim_{r_1=r_2} A = \lim_{r_1=r_2} \frac{f(r_1 r_2)-f(r_2 r_1)}{\sqrt{\int [f(r_1 r_2)-f(r_2 r_1)]^2 d\tau}}. \quad (6)$$

Da hier im Grenzfall für $r_1 = r_2$ Zähler und Nenner gleichzeitig verschwinden, müssen wir das Verhalten von A hier näher untersuchen.

Beim Grenzübergang $R \to 0$ empfiehlt es sich, neben dem Koordinatensystem $r_1 r_2$ auch ein System r, ϑ zu betrachten, das mit dem ersteren verbunden ist durch die Beziehung

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos\vartheta}, \\ r_2 &= \sqrt{R^2 + r^2 + 2Rr\cos\vartheta} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

(siehe Fig. 3). Also können wir ansetzen:

$$f(r_1 r_2) = \bar{f}(R, r, \vartheta); \qquad f(r_2 r_1) = \bar{f}(R, r, \pi - \vartheta),$$

und, wenn wir nach R entwickeln,

$$f(r_1 r_2) = \bar{f}(0, r, \vartheta) + \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial R}\right)_{R=0} \cdot R + \cdots$$

und wenn wir (7) benutzen

$$f(r_1 r_2) = f(rr) + \left[\left(\frac{\partial f(r_1 r_2)}{\partial r_1}\right)_{R=0} - \left(\frac{\partial f(r_1 r_2)}{\partial r_2}\right)_{R=0}\right] 2R\cos\vartheta.$$

Also nach (6):

$$\left.\begin{aligned} \lim_{r_1=r_2} A(r_1 r_2) &= \frac{4R\cos\vartheta \left\{\left(\frac{\partial f(r_1 r_2)}{\partial r_1}\right)_{r_1=r_2=r} - \left(\frac{\partial f(r_1 r_2)}{\partial r_2}\right)_{r_1=r_2=r}\right\}}{\sqrt{16R^2 \int \cos^2\vartheta \left\{\frac{\partial f}{\partial r_1} - \frac{\partial f}{\partial r_2}\right\}^2_{R=0} d\tau}}, \\ \lim_{r_1=r_2} A(r_1 r_2) &= \text{Konstans} \cdot \cos\vartheta \left[\left(\frac{\partial f(r_1 r_2)}{\partial r_1}\right)_{r_1=r_2} - \left(\frac{\partial f(r_1 r_2)}{\partial r_2}\right)_{r_1=r_2}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

I. Durch die Gleichungen (5) und (8) ist eine Aussage darüber gewonnen, welche analytische Form die Eigenfunktionen S und A in der Grenze für $R = 0$ annehmen müssen.

II. Da ferner definitionsgemäß S und A für beliebige R der Schrödingergleichung genügen sollen, müssen die Ausdrücke (5) und (8) die Schrödingergleichung des He^+-Problems erfüllen.

Beschränken wir uns auf die Betrachtung der beiden untersten Eigenwerte. Da die Gleichungen (5) und (8) durch die Analyse des S- und A-Charakters im Grenzfall $R = 0$ auf die analytische Form der Eigenfunktionen hinweisen, ist es evident, in welche Eigenfunktionen des He^+-Problems die S- und A-Funktionen übergehen. Der kernsymmetrische $1s\sigma$-Eigenwert † geht in den $1s$-Eigenwert, der kernantisymmetrische $1s\sigma$-Eigenwert in den $2P$-Eigenwert ($n = 2$, $l = 1$, $m = 0$) von He^+ über. Es bleibt noch übrig, die Funktion $f(r_1 r_2)$ durch ihre Entwicklung bei $R = 0$ und $R = \infty$ explizite anzugeben, so daß die beiden bekannten Grenzfunktionen richtig erhalten werden. Unter Berücksichtigung des asymptotischen Verhaltens der Eigenfunktionen können wir einen Exponentialfaktor abspalten und machen den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} A(r_1 r_2) &= e^{-\overset{*}{z}(R)(r_1 + r_2)} \cdot a(r_1 r_2), \\ S(r_1 r_2) &= e^{-\overset{*}{z}(R)(r_1 + r_2)} \cdot s(r_1 r_2), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} a(r_1 r_2) &= [g(r_1 r_2) - g(r_2 r_1)] \frac{1}{\sqrt{\int A^2(r_1 r_2)\, d\tau}} \\ \text{und} \\ s(r_1 r_2) &= [g(r_1 r_2) + g(r_2 r_1)] \frac{1}{\sqrt{\int S^2(r_1 r_2)\, d\tau}} \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

ist. Wie man aus II ersieht, ist $\overset{*}{z}(R)$ eine mehrdeutige Funktion mit Verzweigungspunkten bei $R = 0$ und $R = \infty$.

Für $g(r_1 r_2)$ gilt in der Nähe von $R = \infty$:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{R=\infty} g(r_1 r_2) = e^{+\overset{*}{z} r_1}, \\ \text{und somit} \\ &\lim_{R=\infty} a(r_1 r_2) = e^{+zr_2} - e^{+zr_1}, \\ &\lim_{R=\infty} s(r_1 r_2) = e^{+zr_2} + e^{+zr_1}, \\ \text{und} \\ &\lim_{R=\infty} A(r_1 r_2) = e^{-zr_2} - e^{-zr_1}, \\ &\lim_{R=\infty} S(r_1 r_2) = e^{-zr_2} - e^{-zr_1}; \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

hier ist, wie man sieht, $\lim_{R=\infty} \overset{*}{z}(R) = z = 1$ zu setzen.

† Bezüglich der Molekültermbezeichnung vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. 51, 759, 1928.

In der Nähe von $R = 0$ muß für $g(r_1 r_2)$ angesetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{R=0} g(r_1 r_2) = 1 + c(r_1 r_2)(r_1 - r_2) + \cdots \\ &\text{somit wird} \\ &\lim_{R=0} a(r_1 r_2) = \text{const}\left[\frac{\partial g}{\partial r_1} - \frac{\partial g}{\partial r_2}\right]_{r_1 = r_2} \cdot \cos\vartheta \\ &\qquad = \text{const} \cdot 2\, c(r_1 r_2) \cdot \cos\vartheta. \\ &\text{Zur Erfüllung von II. ist} \\ &\qquad c(r_1 r_2) = \frac{r_1 + r_2}{2} \\ &\text{zu setzen. Dann wird} \\ &\lim_{R=0} a(r_1 r_2) = \text{const}\ r \cdot \cos\vartheta \\ &\text{und} \\ &\lim_{R=0} A(r_1 r_2) = \text{const} \cdot e^{-2r \lim \mathring{z}(R)} \cdot r \cdot \cos\vartheta, \end{aligned}\right\} \quad (9c)$$

hier ist $\lim \mathring{z}(R) = \frac{1}{2}$ zu nehmen, damit der Schrödingergleichung genügt wird. Ferner ist

$$\lim s(r_1 r_2) = \text{const} \cdot 2$$

und

$$\lim_{R=0} S(r_1 r_2) = e^{-2r \lim \mathring{z}(R)} \cdot 2 \cdot \text{const}.$$

Hier ist $\lim_{R=0} \mathring{z}(R) = 1$.

Durch diese Betrachtungen ist das eingangs behauptete, in Fig. 1 angedeutete Abwandern der Eigenwerte mit abnehmendem R analytisch formuliert†. Der kernsymmetrische $1s\sigma$-Eigenwert geht in den $1s$-Eigenwert, der kernantisymmetrische $1s\sigma$-Eigenwert in den $2P$-Eigenwert ($m = 0$) von He^+ über††, und die Vermutung dürfte berechtigt sein, daß Analoges auch für die höheren Eigenwerte gilt.

Werden diese Überlegungen auf die Eigenfunktionen des Wasserstoffmoleküls übertragen, die sich produktweise aus den Eigenfunktionen des oben betrachteten Molekülions zusammensetzen, so werden auch hier die Eigenfunktionen, in denen eine kernantisymmetrische H_2^+-Lösung als Faktor auftritt, in Eigenfunktionen des He-Atoms übergehen, die in der in Fig. 1 angegebenen Art einem Term mit höherem n, l entsprechen. Da das

† Ein mathematischer strenger Beweis würde noch verlangen, daß die Konvergenz der Entwicklungen in den Verzweigungspunkten nachgewiesen wird.

†† Das Abwandern in noch höhere Eigenwerte ($3P$ ... usw.) wäre nur möglich beim Vorkommen von Termüberschneidungen, die wir hier nicht zulassen wollen.

Abwandern nach höheren Eigenwerten eine positive Wechselwirkungsenergie und damit elastische Reflexion der beiden H-Atome bedeutet, ist Wasserstoffmolekülbildung nur zu erwarten bei den Eigenfunktionen, in denen beide als Faktor auftretende H_2^+-Lösungen kernsymmetrisch sind, also im Grundzustand bei ψ_I, im angeregten Zustand bei ψ_I und ψ_{II}.

Da es sich also im folgenden darum handeln wird, kernsymmetrische Eigenwerte von H_2^+ zu berechnen, besteht, wie wir in § 4 sehen werden, die Aufgabe darin, für die kernsymmetrische H_2^+-Eigenfunktion eine Approximation zu finden, die für große und für kleine Kernabstände R geeignet ist. Wir müssen also sehen, die Entwicklungen (9c) bei $R = 0$ und (9b) bei $R = \infty$ in einheitlicher analytischer Form anzusetzen und dabei ein oder zwei Parameter (fiktive Kernladungen) zur Bestimmung offen zu lassen, die die unterdrückten Glieder der Entwicklung ersetzen und eine möglichst gute Approximation gestatten [vgl. hierzu Gleichung (13a) und (13b) von § 3].

§ 3. Das Verfahren zur Berechnung der Eigenwerte. Nachdem wir uns darüber klar geworden sind, welche Eigenfunktionen zur Molekülbildung führen werden, nämlich I im Grundzustand, I und II im angeregten Zustand, können wir an die Berechnung der Eigenwerte selbst gehen. Jeder Term eines Moleküls setzt sich in erster Näherung zusammen als Summe von H_2^+-Termen; speziell jeder H_2-Term aus zwei H_2^+-Termen. Hierin liegt die mathematische Einfachheit der Methode. Die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen, welche hierbei unberücksichtigt geblieben ist, wird nachträglich ergänzt durch einen Vergleich mit den beiden empirisch bekannten Grenzfällen $R = 0$ und $R = \infty$. Dadurch, daß für zusammengeführte bzw. weit getrennte Kerne, d. h. für das He-Atom bzw. zwei getrennte Wasserstoffatome, die Gesamtenergie und somit auch die Elektronen-Wechselwirkungsenergie dem Spektrum zu entnehmen ist, kann die Wechselwirkungsenergie für beliebige R interpolatorisch berechnet werden; ein Verfahren, das in ähnlicher Weise bereits von Coudon (Proc. N. A. S. **13**, 1927) angewandt worden ist und eine merkwürdig gute Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert (vgl. § 6).

Für das Folgende spezialisieren wir uns darauf, den $1s\sigma 2s\sigma$-Zustand von H_2 zu berechnen, d. h. den Zustand, welcher sich aus den Elektronenenergien zweier Wasserstoffmolekülionen im $1s\sigma$- und im $2s\sigma$-Zustand zusammensetzt. Zur Berechnung dieser beiden Energien gehen

wir aus vom Schrödingerschen Variationsprinzip, welches in unserem Falle lautet:

$$\left.\begin{aligned} \text{Min} = E &= C^2 \int \left[T \cdot \frac{h^2}{4\pi^2} + V \cdot \psi^2 \right] d\tau \\ &= C^2 \int \left[-\Delta\psi - \varepsilon^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi \right] \psi \, d\tau \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

mit den Nebenbedingungen:

$$C^2 \int \psi^m \psi^n \, d\tau = \delta_{m\,n};$$

hierbei ist C^2 ein unbestimmter Faktor, der durch die Normierung festgelegt wird. Bekanntlich sind die gesuchten Eigenwerte die Minima unseres Variationsproblems. Zu ihrer Berechnung bedienen wir uns des Ritzschen Verfahrens; dieses besteht bekanntlich darin, daß die unbekannte wahre Eigenfunktion möglichst gut approximiert wird durch eine vorgegebene Eigenfunktion, in der ein oder mehrere Parameter z_i zur Bestimmung offen bleiben. Die Eigenwerte werden nun in der Weise bestimmt, daß für das Variationsintegral E nunmehr eine bekannte Funktion der z_i, gefordert wird $\frac{\partial E}{\partial z_i} = 0$ mit den Nebenbedingungen der Orthogonalität und Normierung; hierdurch ist die Variationsaufgabe in eine gewöhnliche Max-Min-Aufgabe umgewandelt; die Anzahl der offenen Parameter z_i muß dabei natürlich nach Elimination der Lagrangeschen Faktoren gleich der Zahl der Bestimmungsgleichungen gewählt werden.

Zur Erfüllung der Orthogonalität der Eigenfunktionen müssen wir fordern, daß für vorgegebenes festes beliebiges R:

$$\left.\begin{aligned} &\int (\psi^{\mathrm{I}} + \varphi_{\mathrm{I}})(\psi'^{\mathrm{I}} - \varphi'^{\mathrm{I}})\, d\tau = 0, \\ &\int (\psi^{\mathrm{II}} + \varphi^{\mathrm{II}})(\psi'^{\mathrm{II}} - \varphi'^{\mathrm{II}})\, d\tau = 0; \\ &\int (\psi^{\mathrm{I}} + \varphi^{\mathrm{I}})(\psi'^{\mathrm{II}} - \varphi'^{\mathrm{II}})\, d\tau = \int (\psi^{\mathrm{II}} + \varphi^{\mathrm{II}})(\psi'^{\mathrm{I}} - \varphi'^{\mathrm{I}})\, d\tau = 0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Da die Integranden durchweg bei Vertauschung von r_1 und r_2 ihr Vorzeichen wechseln, die Integrale aber gegenüber einem Austausch der Integrationsvariabeln unempfindlich sind, sind die obigen Gleichungen identisch erfüllt; hingegen bleiben als wirkliche Bedingungsgleichungen übrig, entweder für die kernsymmetrischen Zustände:

$$\int (\psi^{\mathrm{I}} + \varphi^{\mathrm{I}})(\psi^{\mathrm{II}} + \varphi^{\mathrm{II}})\, d\tau = 0 \quad (12\,\mathrm{a})$$

oder für die kernantisymmetrischen Zustände:

$$\int (\psi'^{\mathrm{I}} - \varphi'^{\mathrm{I}})(\psi'^{\mathrm{II}} - \varphi'^{\mathrm{II}})\, d\tau = 0. \quad (12\,\mathrm{b})$$

Da wir die kernsymmetrische Lösung untersuchen wollen, kommt in unserem Falle nur Gleichung (12a) in Betracht.

Der springende Punkt besteht in einer geeigneten Approximation der Eigenfunktion; bei der Wahl des Ansatzes lassen wir uns leiten von dem Gesichtspunkt, daß die Eigenfunktionen übergehen müssen für große Kernabstände R in die Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms mit dem Kern a bzw. dem Kern b, für Kernabstand $R = 0$ in die Eigenfunktionen des He^+-Ions: dementsprechend lassen wir die Kernladung z variabel als Funktion von R und machen für die kernsymmetrischen Lösungen den Ansatz:

$$\text{im Grundzustand: } \psi^{\mathrm{I}} + \varphi^{\mathrm{I}} = e^{-z\frac{r_1}{a_0}} + e^{-z\frac{r_2}{a_0}}, \tag{13a}$$

im angeregten Zustand:

$$\psi^{\mathrm{II}} + \varphi^{\mathrm{II}} = e^{-\frac{z'}{2}\frac{r_1}{a_0}}\left(1 - \frac{z''}{2}\frac{r_1}{a_0}\right) + e^{-\frac{z'}{2}\frac{r_2}{a_0}}\left(1 - \frac{z''}{2}\frac{r_2}{a_0}\right). \tag{13b}$$

Hierbei sind z bzw. z', z'' die offenen Parameter; ihre numerischen Werte folgen aus den oben genannten Bestimmungsgleichungen; insbesondere muß in den Grenzfällen für große

$$R\colon\ z = z' = z'' = 1, \text{ für } R = 0\colon\ z = z' = z'' = 2$$

sein, für nicht zu kleine R können wir $(z - 1)$ gewissermaßen als die Polarisation des Wasserstoffatoms durch den fremden Kern ansehen. Diese Einführung der „Polarisation" in die 0-te Näherung der Eigenfunktion ist es, welche den Ansatz (13a, b) auch für kleine R noch geeignet macht und die Güte der Eigenwertnäherung verbessert.

Die Bestimmung der unbestimmten Parameter z geschieht auf folgende Weise: Zunächst kann aus der Normierungsbedingung $C^2 = \dfrac{1}{\int \psi^2 d\tau}$ gesetzt und so aus dem Variationsintegral eliminiert werden. Durch die Substitution (13a, b) wird:

Im Grundzustand:	Im angeregten Zustand:	
$\psi = \psi(r_1 r_2 z)$	$\bar{\psi} = \bar{\psi}(r_1 r_2 z' z'')$	
$= \psi'(r_i \cos\vartheta_i;\ R z)$,	$= \bar{\psi}'(r_i \cos\vartheta_i z' z'' R)$,	(14a, b)
$E_1 = E_1(z, R)$,	$E_2 = E_2(z' z'' R)$,	

und daher die Orthogonalitätsbedingung:

$$\mathrm{Orth}(z; z' z'', R) = 0 \tag{15}$$

und die Minimalbedingung:

$$\left(\frac{\partial E_1}{\partial z}\right)_R = 0 = f(z\,R), \quad \left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial E_2}{\partial z'}\right)_{z'',R} + \lambda\left(\frac{\partial \mathrm{Orth}}{\partial z'}\right)_{z'',R} &= 0,\\ \left(\frac{\partial E_2}{\partial z''}\right)_{z',R} + \lambda\left(\frac{\partial \mathrm{Orth}}{\partial z''}\right)_{z',R} &= 0\end{aligned}\right\} \quad (16\,a)$$

oder nach Elimination von λ:

$$\left(\frac{\partial E_2}{\partial z'}\right)_{z'',R} + \left(\frac{\partial E_2}{\partial z''}\right)_{z'R} \cdot \left(\frac{\partial z''}{\partial z'}\right)_R = 0 = \bar{f}(z'z''R). \quad (16\,b)$$

Wir erhalten auf diese Weise:

$$z = z(R) \qquad z' = z'(R), \quad z'' = z''(R) \quad (17\,a, b)$$

und hiermit:

$$E_1(z, R) = \mathfrak{E}_1(R) \qquad E_2(z'z''R) = \mathfrak{E}_2(R) \quad (18\,a, b)$$

und den Gleichgewichtsabstand der Kerne aus:

$$\frac{d\mathfrak{E}_1}{dR} = 0; \quad R_1^0, \qquad \frac{d\mathfrak{E}_2}{dR} = 0; \quad R_2^0.$$

Hiermit ist prinzipiell die Berechnung der Eigenwerte durchgeführt; $\mathfrak{E}_1(R) + \mathfrak{E}_2(R)$ ist die gesuchte Energie der beiden Elektronen im Felde der Wasserstoffkerne vom Abstand R. Zur wirklichen Ausrechnung der Eigenwerte gehört die explizite Aufstellung der Orthogonalitäts- und Minimalbedingung, d. h. die Durchführung der durch (10, 12a) bestimmten Integrationen sowie die Auflösung dieser Gleichungen nach den unbekannten z, z', z''.

§ 4. Die Durchführung der Eigenwertsberechnung, d. h. die Aufstellung und Auflösung der Gleichungen (15b; 16a, b) besteht aus zwei verschiedenartigen Teilen. Die Durchführung der in (10, 12a) geforderten Integrationen führt nach einigen Umformungen auf bekannte Integrale, die sich allgemein auswerten lassen. Auf diese Weise erhält man die Funktionen $E_1(z\,R)$, $E_2(z'z''R)$ und $\mathrm{Orth}(z; z'z''R)$ in allgemeiner Form, wie gleich ausführlich dargelegt wird. Hingegen lassen sich die drei transzendenten Gleichungen nicht mehr allgemein diskutieren, sondern müssen mit numerischen Methoden behandelt werden, mit denen sich § 6 beschäftigt.

Wir beginnen mit der Aufstellung der Funktionen $E_1(z, R)$ und $E_2(z'z''R)$. $E_1(z, R)$ ist bereits von Finkelstein und Horowitz* ausgerechnet worden.

---

* ZS. f. Phys. 48, 118, 1928.

Erheblich komplizierter ist die Berechnung von E_2, die wir nun darstellen wollen. Nach (10) ergibt sich:

$$E_2 = + \frac{\int \left[- \sum \frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial \psi}{\partial r_i} \right) \psi - \left(\sum \frac{\varepsilon^2}{r_i} \right) \psi^2 \right] d\tau}{\int \psi^2 \, d\tau} \tag{19}$$

und unter Benutzung der Substitutionen (16, 17):

$$E_2 = - \frac{\int \left[\frac{h^2}{8 \pi^2 m} \left\{ \psi_1 \left(\frac{z'^2}{4 a_0^2} - \frac{2 z'}{a_0 \cdot r_1} \right) + \psi_2 \left(\frac{z'^2}{4 a_0^2} - \frac{2 z'}{a_0 r_2} \right) - \frac{1}{a_0} (z'' - z') \left(\frac{e^{-\frac{z'}{2} \frac{r_1}{a_0}}}{r_1} - \frac{e^{-\frac{z'}{2} \frac{r_2}{a_0}}}{r_2} \right) + \left(\frac{\varepsilon^2}{r_1} + \frac{\varepsilon^2}{r_2} \right) (\psi_1 + \psi_2) \right] [\psi_1 + \psi_2] \, d\tau}{2 \left[\int \psi_i^2 \, d\tau + \int \psi_1 \psi_2 \, d\tau \right]} \tag{20}$$

oder, wenn wir für das Folgende dimensionslose Größen einführen:

$$W_2 = \frac{a_0}{\varepsilon^2} E_2, \quad \varrho_k = \frac{r_k}{a_0}, \quad \frac{R}{a_0} = u, \quad \frac{z'}{2} u = v', \quad \frac{z''}{z'} = \beta,$$

so ist:

$$W_2 = \frac{a_0}{\varepsilon^2} E_2 = - \frac{z'^2}{8} - \frac{J_1 (1 - z') + J_3 (2 - z') + J_2 - (J_1' + J_3') \frac{z'' - z'}{2}}{\int \psi_i^2 \, d\tau + S} \tag{21}$$

Hierin berücksichtigt der erste Summand im wesentlichen das Wasserstoffatom unter der polarisierenden Wirkung des fremden Kerns, der zweite Summand die Wirkung des quantenmechanischen Austauschs der Kerne.

Die J_k sind Integrale über die Eigenfunktionen, und zwar:

$$J_1 = \int \frac{\psi_i^2}{\varrho_i} d\tau, \quad J_2 = \int \frac{\psi_i^2}{\varrho_k} d\tau, \quad J_3 = \int \frac{\psi_i \psi_k}{\varrho_i} d\tau,$$

$$S = \int \psi_i \psi_k d\tau, \quad J_1' = \int \frac{\psi^i \cdot e^{-\frac{z'}{2}\varrho_i}}{\varrho_i} d\tau, \quad J_3' = \int \frac{\psi_i e^{-\frac{z'}{2}\varrho_k}}{\varrho_k} d\tau.$$

Beim Einsetzen der Substitution (16, 17) nehmen die Integrale J_1, J_2, J_3; J_1', J_3', S folgende Gestalt an:

$$J_1 = J_{I_a} - 2\frac{z''}{2} J_{I_b} + \frac{z''^2}{4} J_{I_c},$$

$$J_2 = J_{I_1}' - 2\frac{z''}{2} J_{I_2}' + \frac{z''^2}{4} J_{II_2}',$$

$$J_3 = J_{I_a} - \frac{z''}{2}(J_{II_1} + J_{I_2}) + \frac{z''^2}{4} J_{II_2},$$

$$J_1' = J_{I_a} - \frac{z''}{2} J_{I_b},$$

$$J_3' = J_{I_1} - \frac{z''}{2} J_{I_2},$$

$$S = J_{II_1} - \frac{z''}{2}(J_{III_1} + J_{II_2}) + \frac{z''^2}{4} J_{III_2}.$$

Hierbei bedeuten:

$$J_{I_1} = N\int e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)} \varrho_1 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1) = \frac{e^{-\frac{z'}{2}u} \cdot z'}{2}(1+v'),$$

$$J_{II_1} = N\int e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)} \varrho_1^2 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1) = e^{-\frac{z'}{2}u}(1 + v' + \tfrac{1}{3}v'^2)$$

$$J_{III_1} = N\int e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)} \varrho_1^3 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1)$$

$$= \frac{e^{-\frac{z'}{2}u} \cdot 2}{z'}\left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2}v' + \frac{2}{3}v'^2 + \frac{1}{6}v'^3\right);$$

$$J_{I_2} = N\int e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)}\varrho_2\varrho_1 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1) = e^{-\frac{z'}{2}u}\left(1+v'+\frac{2}{3}v'^2\right),$$

$$J_{II_2} = N\int e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)}\varrho_2\varrho_1^2 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1)$$

$$= \frac{e^{-\frac{z'}{2}u}\cdot 2}{z'}\left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}v'+\frac{2}{3}v'^2+\frac{1}{6}v'^3\right),$$

$$J_{III_2} = N\int e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)}\varrho_2\varrho_1^3 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1)$$

$$= \frac{e^{-\frac{z'}{2}u}\cdot 4}{z'^2}\left(3+3v'+\frac{4}{3}v'^2+\frac{1}{3}v'^3+\frac{1}{15}v'^4\right);$$

$$J'_{I_1} = N\int e^{-z'\varrho_i}\varrho_k d\varrho_k d(\cos\vartheta_k) = \frac{z'}{2}\left[\frac{1}{v'}-e^{-2v'}\left(1+\frac{1}{v'}\right)\right],$$

$$J'_{I_2} = N\int e^{-z'\varrho_i}\varrho_i\varrho_k d\varrho_k d(\cos\vartheta_k) = \left[\frac{3}{2v'}-e^{-2v'}\left(\frac{3}{2v'}+2+v'\right)\right];$$

$$J'_{II_2} = N\int e^{-z'\varrho_i}\varrho_i^2\varrho_k d\varrho_k d(\cos\vartheta_k)$$

$$\frac{2}{z'}\left[\frac{3}{v'}-e^{-2v'}\left(\frac{3}{v'}+\frac{9}{2}+3v'+v'^2\right)\right];$$

$$J_{I_a} = N\int e^{-z'\varrho_i}\varrho_i d\varrho_i d(\cos\vartheta_i) = \frac{z'}{2},$$

$$J_{I_b} = N\int e^{-z'\varrho_i}\varrho_i^2 d\varrho_i d(\cos\vartheta_i) = 1,$$

$$J_{I_c} = N\int e^{-z'\varrho_i}\varrho_i^3 d\varrho_i d(\cos\vartheta_i) = \frac{3}{z'};$$

N, ein Normierungsfaktor, ist $= \frac{z'^3}{4}$ gesetzt.

Zur Erläuterung der Integrationen sei die Auswertung von J_{I_1} angegeben:

$$\frac{J_{I_1}}{N} = \int_{-1}^{+1}\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+\varrho_2)}\varrho_1 d\varrho_1 d(\cos\vartheta_1)$$

$$= \int_{-1}^{+1}\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{z'}{2}\varrho_1}\varrho_1 e^{-\frac{z'}{2}\sqrt{\varrho_1^2+u^2-2u\varrho_1\cos\vartheta_1}} d(\cos\vartheta_1).$$

Wenn $A = \varrho_1^2 + u^2$, $B = 2u\varrho_1$, $\cos\vartheta_1 = u$ gesetzt wird,

$$\frac{J_{I_1}}{N} = \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{z'}{2}\varrho_1}\varrho_1 \int_{-1}^{+1} e^{-\frac{z'}{2}\sqrt{A-Bx}} dx$$

und wenn $y = \frac{z'}{2}\sqrt{A - Bx}$ gesetzt wird

$$\frac{J_{I_1}}{N} = \int_0^\infty e^{-\frac{z'}{2}\varrho_1} \int_{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+u)}^{\frac{z'}{2}|\varrho_1-u|} e^{-v} \cdot y\, dy \left(-\frac{4}{z'^2 u \varrho_1}\right)$$

$$= \int_0^\infty e^{-\frac{z'}{2}\varrho_1} \frac{4}{z'^2 u}\left[e^{-\frac{z'}{2}|\varrho-u|}\left(1+\frac{z'}{2}|\varrho_1-u|\right) - e^{-\frac{z'}{2}(\varrho_1+u)}\left(1+\frac{z'}{2}(\varrho_1+u)\right)\right] d\varrho_1$$

$$= \int_0^u e^{-\frac{z'}{2}}\left\{1-\frac{z'}{2}(\varrho_1-u)\right\} d\varrho_1 + \int_u^\infty e^{-\frac{z'}{2}(2\varrho_1-u)}\left\{1+\frac{z'}{2}(\varrho_1-u)\right\} d\varrho_1$$

$$- \int_0^\infty e^{-\frac{z'}{2}(2\varrho_1+u)}\left\{1+\frac{z'}{2}(\varrho_1+u)\right\} d\varrho_1 = \frac{e^{-v'}\cdot 2}{z'^2}(1+v'),$$

$$J_{I_1} = \frac{z'}{2} e^{-v'}(1+v').$$

Auf diese Weise ergibt sich mit den oben angegebenen Werten der J_{k_e} für die J_k:

$$\int \psi_i^2\, d\tau = [1 - 3\beta + 3\beta^2],$$

$$J_1 = \frac{z'}{2}\left[1 - 2\beta + \frac{3}{2}\beta^2\right],$$

$$J_2 = \frac{z'}{2}\left[\frac{1}{v'}(1 - 3\beta + 3\beta^2) - e^{-2v'}\left\{\frac{1}{v'}(1 - 3\beta + 3\beta^2) + (1 - 4\beta + \tfrac{9}{2}\beta^2) + v'(-2\beta + 3\beta^2) + v'^2(\beta^2)\right\}\right].$$

$$J_3 = \frac{z'}{2} e^{-v'}\left[\left(1 - 2\beta + \frac{3}{2}\beta^2\right) + v'\left(1 - 2\beta + \frac{3}{2}\beta^2\right) + v'^2\left(-\beta + \frac{2}{3}\beta^2\right) + v'^3\left(\frac{1}{6}\beta^2\right)\right],$$

$$S = e^{-v'}\left[(1 - 3\beta + 3\beta^2) + v'(1 - 3\beta + 3\beta^2) + v'^2\left(\frac{1}{3} - \frac{4}{3}\beta + \frac{4}{3}\beta^2\right) + v'^3\left(-\frac{\beta}{3} + \frac{\beta^2}{3}\right) + v'^4\left(\frac{1}{15}\beta^2\right)\right].$$

$$J_1' = \frac{z'}{2}[1 - \beta]$$

$$J_2' = \frac{z'}{2} e^{-v'}\left[(1-\beta) + v'(1-\beta) + v'^2\left(-\frac{2}{3}\beta\right)\right].$$

Gehen wir mit diesen Werten für die J_k in die Formel (21) ein, so ergibt sich für die Energie des angeregten Zustandes:

$$W_2 = \frac{a_0}{\varepsilon^2} E_2 = A_2(v', \beta) \cdot \varepsilon' + B_2(v', \beta) \cdot \varepsilon'^2, \tag{22}$$

wo

$$A_2(v', \beta) =$$

$$= -\frac{\frac{1}{2}\left(1-2\beta+\frac{3}{2}\beta^2\right)+\frac{1}{2v'}(1-3\beta+3\beta^2)-e^{-2v'}\left\{\frac{1}{2v'}(1-3\beta+3\beta^2)+\frac{1}{2}\left(1-4\beta+\frac{9}{2}\beta^2\right)+v'\left(-\beta+\frac{3}{2}\beta^2\right)+v'^2\left(\frac{\beta^2}{2}\right)\right\}+e^{-v'}\left\{\left(1-2\beta+\frac{3}{2}\beta^2\right)+v'\left(1-2\beta+\frac{3}{2}\beta^2\right)+v'^2\left(-\beta+\frac{2}{3}\beta^2\right)+v'^3\left(\frac{1}{6}\beta^2\right)\right\}}{(1-3\beta+3\beta^2)+e^{-v'}\left\{(1-3\beta+3\beta^2)+v'(1-3\beta+3\beta^2)+v'^2\right)\left(\frac{1}{3}-\frac{4}{3}\beta+\frac{4}{3}\beta^2\right)+v'^3\left(-\frac{1}{3}\beta+\frac{1}{3}\beta^2\right)+v'^4\left(\frac{1}{15}\beta^2\right)\right\}} \tag{22a}$$

und

$$B_2(v', \beta) = -\frac{1}{8}+\frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-\beta+\beta^2\right)+\frac{1}{2}e^{-v'}\left\{\left(\frac{1}{2}-\beta+\beta^2\right)+v'\left(\frac{1}{2}-\beta+\beta^2\right)+v'^2\left(-\frac{2}{3}\beta+\frac{1}{3}\beta^2\right)+v'^3\left(\frac{1}{6}\beta^2\right)\right.}{(1-3\beta+3\beta^2)+e^{-v'}\left\{(1-3\beta+3\beta^2)+v'(1-3\beta+3\beta^2)+v'^2\left(\frac{1}{3}-\frac{4}{3}\beta+\frac{4}{3}\beta^2\right)+v'^3\left(-\frac{1}{3}\beta+\frac{1}{3}\beta^2\right)+v'^4\left(\frac{1}{15}\beta^2\right)\right\}} \tag{22b}$$

Für den Grundzustand von H_2^+ ergibt sich nach Horowitz und Finkelstein:

$$W_1 = \frac{a_0}{\varepsilon^2} E_1 = A_1(v) \cdot \varepsilon + B_1(v) \cdot \varepsilon^2, \tag{23}$$

wo

$$A_1(v) = -\frac{1+\frac{1}{v}-e^{-2v}\left(\frac{1}{v}+1\right)+2e^{-v}(v+1)}{1+e^{-v}(1+v+\frac{1}{3}v^2)} \tag{23a}$$

und

$$B_1(v) = \frac{1+(1+v)e^{-v}}{1+e^{-v}(1+v+\frac{1}{3}v^2)}-\frac{1}{2}. \tag{23b}$$

Die Aufstellung der Orthogonalitätsbedingung führt zu folgenden Ergebnissen:

$$\int (\psi^{\mathrm{I}} + \varphi^{\mathrm{I}})(\psi^{\mathrm{II}} + \varphi^{\mathrm{II}})\, d\tau = 0$$

$$= \int [e^{-z\varrho_1} + e^{-z\varrho_2}]\left[e^{-\frac{z'}{2}\varrho_1}\left(1 - \frac{z''}{2}\varrho_1\right) + e^{-\frac{z'}{2}\varrho_2}\left(1 - \frac{z''}{2}\varrho_2\right)\right] d\tau$$

$$= 2\left(G_1 - \frac{z''}{2}G_2\right) + 2\left(G_3 - \frac{z''}{2}G_4\right). \tag{24}$$

Hierbei ist:

$$G_1 = \int e^{-\left(z+\frac{z'}{2}\right)\varrho_i}\, d\tau = \frac{4}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^3};$$

$$G_2 = \int e^{-\left(z+\frac{z'}{2}\right)\varrho_i}\, \varrho_i\, d\tau = \frac{12}{\left(z+\frac{z'}{2}\right)^4}$$

$$\left.\begin{aligned} G_3 = \int e^{-z\varrho_i - \frac{z'}{2}\varrho_k}\, d\tau = {} & \frac{e^{-\frac{z'}{2}u}}{u}\left[\frac{16\, z\, \frac{z'}{2}}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^3\left(\frac{z'}{2}-z\right)^3} + u\,\frac{4z}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^2\left(\frac{z'}{2}-z\right)^2}\right] \\ & + \frac{e^{-zu}}{u}\left[-\frac{16\, z\, \frac{z'}{2}}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^3\left(\frac{z'}{2}-z\right)^3} + u\,\frac{4\,\frac{z'}{2}}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^2\left(\frac{z'}{2}-z\right)^2}\right] \end{aligned}\right\} \tag{24a}$$

$$\left.\begin{aligned} G_4 = \int e^{-z\varrho_i - \frac{z'}{2}\varrho_k}\, \varrho_k\, d\tau = {} & \frac{e^{-\frac{z'}{2}u}}{u}\left[\frac{16\, z\left(5\frac{z'^2}{4} + z^2\right)}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^4\left(\frac{z'}{2}-z\right)^4} + u\,\frac{32\, z\, \frac{z'}{2}}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^3\left(\frac{z'}{2}-z\right)^3} + u^2\,\frac{4z}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^2\left(\frac{z'}{2}-z\right)^2}\right] \\ & + \frac{e^{-zu}}{u}\left[-\frac{16\, z\left(5\frac{z'^2}{4} + z^2\right)}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^4\left(\frac{z'}{2}-z\right)^4} + u\,\frac{4\left(3\frac{z'^2}{4} + z^2\right)}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^3\left(\frac{z'}{2}-z\right)^3}\right]. \end{aligned}\right\}$$

Somit wird schließlich:

$$\frac{\varepsilon''}{2} = \frac{G_1 + G_3}{G_2 + G_4} \tag{24b}$$

§ 5. Kontrolle der Formeln (22) (24 b) in Spezialfällen. Bei der wenig übersichtlichen Gestalt der Formeln (22) und (24 b) für die Energie und die Orthogonalität scheint es wünschenswert, eine Kontrolle anzuwenden. Zu diesen Zweck setze man in den fertigen Formeln G_3, G_4: $\varepsilon = \varepsilon'$, dann erhält man nach Entwicklung der Exponentialfunktionen $G_3 = J_{\mathrm{II}_1}$ und $G_4 = J_{\mathrm{II}_2}$, wie verlangt werden muß.

Eine weitere wichtige Kontrolle bilden die Grenzfälle:

$$\lim_{R=0} E_i, \quad \lim_{R=\infty} E_i, \quad \lim_{R=0} \mathrm{Orth}, \quad \lim_{R=\infty} \mathrm{Orth}, \quad \lim_{R=0} \varepsilon, \quad \lim_{R=\infty} \varepsilon.$$

Wenn, wie oben auseinandergesetzt, der Ansatz für die Eigenfunktion eine geeignete Approximation für große und kleine R ist, müssen für $R = 0$ und $R = \infty$ die Grenzwerte für He^+ und H herauskommen.

Im Grundzustand ergibt sich bei kleinen R für die Energie, nach Entwicklung der Exponentialfunktion:

$$\lim_{R=0} W_1 = -\frac{(2-\varepsilon)\varepsilon - \varepsilon + 2\varepsilon + \varepsilon - \varepsilon^2}{2} - \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon} = -2\varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{2}$$

$$\lim_{R=0} \frac{\partial W_1}{\partial \varepsilon} = -2 + \varepsilon = 0; \; \varepsilon = +2; \; \lim_{R=0} W_1 = -\frac{\varepsilon^2}{\varepsilon} = -\frac{4}{2}.$$

Dies bedeutet, daß die Energie $E_1 = \frac{\varepsilon^2}{a^2} W_1 = 2\Re h \cdot W_1 = -4\Re h$ ist, d. h. = der Energie des He^+-Ions im Grundzustand.

Für den anderen Grenzfall ergibt sich:

$$\lim_{R=\infty} W_1 = -\frac{\varepsilon - \varepsilon^2}{1} - \frac{\varepsilon^2}{2} = \frac{\varepsilon^2}{2} - \varepsilon.$$

$$\lim_{R=\infty} \frac{\partial W_1}{\partial \varepsilon} = -1 + \varepsilon = 0; \; \varepsilon = +1, \; \lim_{R=\infty} W_1 = -\frac{1}{2}.$$

Dies bedeutet, daß die Energie E_1 hier $= -1 \cdot \Re h$ ist, d. h. = der Energie des Wasserstoffatoms im Grundzustand.

Im angeregten Zustand ergibt sich bei kleinen R für die Orthogonalitätsbedingung:

$$\lim_{R=0} \varepsilon'' = \left\{\frac{G_1 + G_3}{G_2 + G_4}\right\}_{u=0}$$

Durch Einsetzen der Werte (24 a) für $G_1 \cdots G_4$ und Entwicklung der Exponentialfunktionen ergibt sich nach elementarer Rechnung:

$$\lim_{R=0} \varepsilon'' = \frac{1}{3}(\varepsilon' + 2\varepsilon).$$

Für W_2 ergibt sich, nach Entwicklung der Exponentialfunktion

$$\lim_{R=0} W_2 = -\frac{z'^2}{8} + \frac{z'^2(1-2\beta+2\beta^2) - z'(1-2\beta+\frac{3}{2}\beta^2)\,4}{4(1-3\beta+3\beta^2)}.$$

Eigentlich muß nun gezeigt werden, daß die Minimalbedingung:

$$\lim_{R=0}\left[\left(\frac{\partial W_2}{\partial z'}\right) + \frac{\partial W_2}{\partial z''}\cdot\frac{\partial z''}{\partial z'}\right] = 0$$

und die obige Orthogonalitätsbedingung durch $z' = 2$ und $z'' = 2$ erfüllt werden. Es genügt aber auch, statt dessen zu verifizieren, daß diese beiden Werte für z', z'' die obige Orthogonalitätsbedingung und die Schrödingersche Differentialgleichung für $R = 0$ befriedigen, d. h. $\lim_{R=0} W_2$ in die Energie des angeregten He^+ überführen.

Setzen wir also $z' = 2$, so wird nach dem Vorhergehenden $z'' = 2$ und $\beta = 1$. Gehen wir weiter mit $z' = 2$, $\beta = 1$ in W_2 ein, so ergibt sich:

$$\lim_{R=0} W_2 = -\frac{z'^2}{8} = -\frac{4}{8}.$$

Die Energie E_2 wird somit $= -1 \cdot \Re h =$ der Energie des angeregten He^+.

Im anderen Grenzfall ergibt sich für die Orthogonalitätsbedingung nach (24 b):

$$\lim_{R=\infty} \frac{z''}{2} = \frac{4}{12}\frac{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^4}{\left(\frac{z'}{2}+z\right)^3} = \frac{1}{3}\left(\frac{z'}{2}+z\right);$$

für die Energie:

$$\lim_{R=\infty} W_2 = -\frac{z'^2}{8} + \frac{\frac{1}{2}(1-2\beta+\frac{3}{2}\beta^2)(-z'+z'^2)}{1-3\beta+3\beta^2}.$$

Auch hier genügt es zu zeigen, daß $z' = 1$, $z'' = 1$ die Orthogonalitätsbedingung befriedigen und W_2 in die Energie des angeregten H-Atoms überführen.

Setzen wir also $z' = 1$, so folgt aus der Orthogonalitätsbedingung $z'' = 1$ und $\beta = 1$. Gehen wir wieder mit diesen Werten in die Energie ein, so ergibt sich:

$$\lim_{R=\infty} W_2 = -\frac{z'^2}{8} = -\frac{1}{8},$$

die Energie E_2 wird hier also gleich der Energie des angeregten H-Atoms.

Mit diesen Betrachtungen sind einerseits die Formeln (22), (23) und (24 b) für die Energie und die Orthogonalität in den beiden Grenzfällen

als richtig erwiesen. Andererseits ist gezeigt, daß die Ansätze (13a, 13b) sich für kleine und große R als Approximationen der Eigenfunktionen eignen.

§ 6. Numerische Berechnung der Energien $W_1(R)$, $W_2(R)$ und der Elektronenwechselwirkung. Der letzte Teil unserer Aufgabe besteht darin, die drei transzendenten Gleichungen (15b), (16a) und (16b) nach den drei unbekannten z, z', z'' aufzulösen. Eine allgemeine Diskussion der Gleichungen ist kaum möglich, wir wenden daher numerische Methoden an und gehen dabei in drei Schritten vor: In den Formeln (22), (23) und (24b) wird jedesmal während der drei Schritte $u = \frac{R}{a_0}$ als fest betrachtet.

1. W_1 wird bei festem u als Funktion von z tabuliert. $W_{1\,\mathrm{Min.}}$ ist der zu dem vorgegebenen u gehörige wirkliche Energiewert $[\mathfrak{W}_1(R)]$, $z_{\mathrm{Min.}}$ ist der entsprechende z-Wert.

2. z'' und β werden bei festem u und nach 1. dazugehörigem festem z als Funktionen von z' tabuliert; hierbei muß für die unabhängige Variable z' ein Bereich gewählt werden, der geeignet ist für die Tabulierung 3.

3. W_2 wird beim festem u als Funktion von z' und nach 2. dazugehörigem β tabuliert. $W_{2\,\mathrm{Min.}}$ ist der zu dem vorgegebenen u gehörige wirkliche Energiewert $[\mathfrak{W}_2(R)]$, $z_{\mathrm{Min.}}$ ist der entsprechende z-Wert.

Hiermit ist die Funktion

$$\mathfrak{E}_{H_2}(R) = \mathfrak{E}_1(R) + \mathfrak{E}_2(R) = \frac{\varepsilon^2}{a_0}[\mathfrak{W}_1(R) + \mathfrak{W}_2(R)]$$

berechnet, die die Energie der beiden Elektronen im Felde der Wasserstoffkerne vom Abstand R angibt, jedoch die Elektronenwechselwirkung noch nicht berücksichtigt.

Die numerischen Rechnungen wurden durchgeführt mit einer Rechenmaschine* „Mercedes-Euklid“; die Werte der Exponentialfunktion sind den Tafeln von Hayaschi entnommen; die Genauigkeit der Rechnung geht bis zur sechsten Dezimale einschließlich. Die Resultate der numerischen Rechnung sind kurz in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Bei den bisherigen Betrachtungen fehlt noch die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkungsenergie $\mathfrak{E}_3$. Zu ihrer Berechnung gehen wir wiederum aus von den beiden Grenzfällen, in denen $\mathfrak{E}_3$ uns empirisch gegeben ist, und versuchen die Zwischenwerte durch eine gewisse Interpolation zu gewinnen. Es ist nämlich einerseits $\lim_{R=0}(\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 + \mathfrak{E}_3)$ gleich der Energie des angeregten He-Atoms. Andererseits für $R = \infty$ geht $(\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 + \mathfrak{E}_3)$ über entweder in die Energie zweier neutraler Wasser-

* Für deren frdl. Überlassung wir Herrn Prof. Schneidler zu großem Danke verpflichtet sind.

Tabelle 3.

u	0	1	1,5	2,0	2,5	4	6	8	∞
z_{Min}	2,000	1,496	1,347	1,238	1,153	1,028	0,995	0,997	1,000
$W_{1\text{Min}}$	−2,000	−1,445	−1,203	−1,087	−0,979	−0,787	−0,676	−0,627	−0,5
z'_{Min}	2	1,682	1,540	1,430	1,340	1,224	1.160	1,102	1,000
β_{Min}	1	0,902	0,840	0,791	0,755	0,740	0,763	0,827	1
$W_{2\text{Min}}$	−0,5	−0,415	−0,378	−0,348	−0,324	−0,281	−0,263	−0,251	−0,125
$\frac{\mathfrak{E}_{H_2}}{\Re h}$	−5,000	−3,720	−3,162	−2,869	−2,606	−2,136	−1.879	−1,755	−1,25
$\frac{\mathfrak{E}^{\text{ortho}}_{H_2}}{\Re h}$	$+\infty$	−1,239	−1,396	−1,503	−1,469	−1,360	−1,303	−1,278	−1,25
$\frac{\mathfrak{E}^{\text{par}}_{H_2}}{\Re h}$	$+\infty$	−1,195	−1,355	−1,470	−1,439	−1,334	−1,281	−1,257	−1,25
$\frac{\mathfrak{E}^{gr}_{H_2}}{\Re h}$	$+\infty$	−2,241	−2,325	−2,230	—	—	—	—	−2,00

stoffatome, von denen das eine im Grundzustand, das andere angeregt ist, oder in die Energie eines angeregten H^- und eines Protons; aus empirischen Gründen entscheiden wir uns für den Fall der neutralen Atome. Dieses bedeutet, daß wir für sehr große $R\,\mathfrak{E}_s = 0$ annehmen müssen.

Im anderen Grenzfall ($R = 0$) erhalten wir ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie, wie oben auseinandergesetzt:

$$\lim_{R=0} \frac{\mathfrak{E}_{H_2}}{\Re h} = \lim_{R=0} 2 \cdot \mathfrak{W}_{H_2} = (4 + 1) \cdot$$

Aus dem Spektrum des He entnehmen wir:

$$\frac{\mathfrak{E}_{He}}{\Re h} \sim \left(4 + \frac{1}{3}\right) \cdot$$

Also hat die Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen in diesem Spezialfall ($R = 0$) zur Folge, daß $\mathfrak{E}_{H_2}$ im Verhältnis $k_0 \sim \frac{4\frac{1}{3}}{5}$ verkleinert werden muß. Für $R = \infty$ ist, wie oben auseinandergesetzt, das Verhältnis $k_\infty = 1$ zu setzen. k ist also im ganzen Gebiet von $R = 0 \ldots \infty$ eine wenig veränderliche Funktion. Für das uns interessierende Gebiet von R, innerhalb dessen der Gleichgewichtsabstand der Kerne zu suchen ist, wollen wir die Annahme machen, daß k den festen Wert 0,871 (bzw. 0,859)* behält, also $\mathfrak{E}_{H_2}(R) = \mathfrak{E}_{H_2}(R) \cdot 0{,}871\ (0{,}859)$; für große R soll k asymptotisch den Wert 1 annehmen (siehe Fig. 4). Wenn wir

* Je nachdem, ob man aus dem Ortho- oder Parhe-Term extrapoliert, ist der erste oder zweite Wert zu nehmen.

nun zu dem auf diese Weise berechnete $\bar{\mathfrak{E}}_{H_2}(R)$ noch die Kernabstoßung $\frac{\varepsilon^2}{R}$ hinzuaddieren: $\mathfrak{E}_{H_2}(R) = \bar{\mathfrak{E}}_{H_2}(R) + \frac{\varepsilon^2}{R}$, und das Minimum der Funktion $\mathfrak{E}_{H_2}(R)$ aufsuchen, so haben wir mit R_{Min} den Kernabstand und mit $\mathfrak{E}_{Min}$ die Gesamtenergie des H_2-Moleküls im $1s\sigma\,2s\sigma$-Zustand berechnet. In analoger Weise ergibt sich Kernabstand und Gesamtenergie des Moleküls im Grundzustand (vgl. hierzu die letzte Zeile der Tabelle 3). Der Vergleich der berechneten Werte mit den Messungen wird in der folgenden Tabelle 4 wiedergegeben:

Tabelle 4.

Term	$R_0 \cdot 10^8$ gemessen	$R_0 \cdot 10^8$ berechnet	$T - T_{H_2^+}$ gemessen	$T - T_{H_2^+}$ berechnet
$1\,^1S$	0,76	$0{,}75 \pm 0{,}1$	— 124 237	— 123 000
$2\,^3S$	?	$1{,}00 \pm 0{,}1$	— 34 154	— 33 000
$2\,^1S$	1,08	$1{,}00 \pm 0{,}1$	— 29 330	— 29 000
$2\,^3P$	0,97	—	— 29 500	—
$2\,^1P$	?	—	— 29 892	—
H_2^+	1,05	$1{,}00 \pm 0{,}1$	0	0

Die gemessenen Werte sind einer Zusammenstellung von Birge (Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 1928) entnommen.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung durchweg als gut zu bezeichnen; besonders bemerkenswert ist dies bei den beiden angeregten Termen

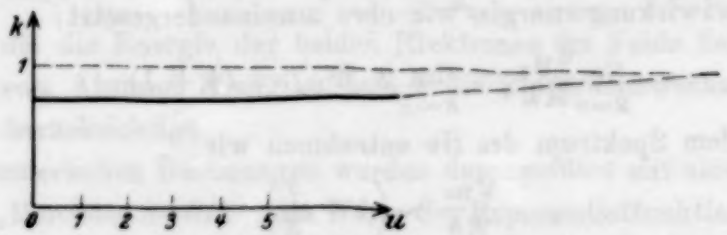


Fig. 4

($2\,^3S$ und $2\,^1S$). Für die Güte der Annäherung scheinen zwei Punkte wesentlich zu sein: 1. Die in der Berechnungsmethode liegende automatische Mitberücksichtigung der „Ionen"-Lösungen, und 2. die Einführung der „Polarisation", die die Ansätze für die Eigenfunktionen als Näherung nicht nur für große, sondern auch für kleine Kernabstände geeignet macht. Ferner ist zu bemerken, daß die Methode der Zusammensetzung aus H_2^+-Energien sich auch bei komplizierteren Molekülen mathematisch durchführen läßt. So ist z. B. die Berechnung des Grundzustandes He_2 mit den hier vorliegenden analytischen Formeln bereits vollständig durchführbar; das Resultat wird demnächst mitgeteilt werden.

Eine Methode, um Röntgenspektren von Gasen zu erhalten.

Von **Albert Björkeson** in Göteborg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1929.)

Es wurden verschiedene Methoden, Röntgenspektren von Gasen zu erhalten, untersucht. Das Prinzip dieser Methoden bestand darin, daß Kathodenstrahlen und ein Strahl des betreffenden Gases im Vakuum aufeinandertrafen. Aus den ersten Versuchen, bei denen ein Elektronenstrahl in einer Ionenröhre gegen die Mündung eines Behälters gerichtet wurde, der Natrium enthielt, das dadurch vergast wurde, ergab sich, daß es möglich war, Röntgenstrahlung von einem Gas zu erhalten. Später wurde eine Glühkathodenröhre benutzt, mit der sich das Röntgenspektrum von Kaliumdampf photographieren ließ, wobei jedoch nur eine meßbare Linie erhalten wurde, die als $K\alpha$-Linie von Kalium identifiziert wurde. Bei weiteren Versuchen mit Schwefel mit einer in mehreren Beziehungen verbesserten Apparatur, bei der u. a. der Schwefel in einem eigenen elektrischen Ofen vergast wurde, gelang es, eine Platte mit fünf meßbaren Linien im Röntgenspektrum von Schwefeldampf aufzunehmen. Zum Vergleich wurde eine Platte mit Schwefelkupfer als Antikathode aufgenommen; auf dieser wurden drei Linien erhalten. Obwohl diese stärker sind als die entsprechenden Linien im Dampfspektrum, ließen sich im Spektrum von Schwefelkupfer keine den beiden schwächsten im Dampfspektrum entsprechende Linien wahrnehmen.

Unsere Kenntnis vom Bau der Atome verdanken wir fast ausschließlich dem Studium der verschiedenen Arten von Strahlungen, die ein Atom aussenden kann. Durch Elektronensprünge im Atominnern verursachte Strahlung — härtere Röntgenstrahlung — kann durch äußere Kräfte nicht beeinflußt werden und ist daher unabhängig vom chemischen oder physikalischen Zustand, in dem sich das Atom befindet. Die äußeren Elektronenhüllen umgeben das Atominnere mit einem gegen fremden Einfluß schützenden Panzer. Wenn jedoch eine Strahlung durch die vom Atominnern am weitesten entfernten Elektronen, die Valenzelektronen, emittiert wird, ist sie von der nächsten Umgebung des Atoms stark abhängig. Wenn also das Studium der optischen Strahlung für die Atomforschung von Wert sein soll, muß sich dabei das Atom in freiem Zustand, d. h. der untersuchte Stoff in Gasform befinden. Der Einfluß der nächsten Atomumgebung kann sich aber auch auf Strahlungen erstrecken, die von Elektronen unmittelbar innerhalb der Valenzelektronen emittiert werden. Dies ergibt sich z. B. aus Untersuchungen von Bäcklin* u. a., durch die festgestellt wurde, daß die Wellenlängen gewisser Röntgenlinien bei einigen leichten Elementen von der chemischen Bindung ab-

* E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.

hängen, in der sich das Element befindet. Man hat auch gefunden, daß die Röntgenlinien eines Elements breit und diffus werden, wenn man gegen längere Wellenlängen geht, d. h. wenn peripherischer liegende Elektronen an der Emission teilnehmen. Das kann möglicherweise darauf beruhen, daß die Energieniveaus der äußeren Elektronen durch benachbarte Atome gestört und daher mehr oder weniger unbestimmt werden. Wenn man Röntgenstrahlen von freien Atomen erhalten könnte, würden vermutlich auch diese Linien ebenso scharf sein wie die kurzwelligeren Röntgenlinien und die langwelligen optischen Spektrallinien desselben Atoms. Das Studium der Röntgenstrahlung von freien Atomen und Atomkomplexen, auch von mehr oder weniger ionisierten, dürfte also in mehreren Beziehungen von großem Interesse für die Atomforschung sein.

Bei seinen Untersuchungen über Strahlungen von kondensierten Entladungen im Hochvakuum („hotsparks") hat Millikan im Spektrum dieser Strahlung zahlreiche Linien gefunden, von denen er annimmt, daß sie von Atomen stammen, die ein oder mehrere Valenzelektronen verloren haben. Eine derartige Ablösung von bis zu sechs Valenzelektronen von einem Atom wird ermöglicht durch das kräftige Elektronenbombardement bei der Entladung. Da sich ergab, daß eine derartige kondensierte Entladung auch Röntgenstrahlen aussendet, waren interessante Ergebnisse bei der Untersuchung des Spektrums dieser Strahlung zu erwarten. Die Ergebnisse einer diesbezüglich ausgeführten Untersuchung wurden schon früher von mir veröffentlicht*. Es ergab sich dabei, daß das von einem gewissen Stoff erhaltene Röntgenspektrum identisch war mit dem von einer gewöhnlichen Röntgenröhre, woraus unter anderem der Schluß gezogen wurde, daß die Röntgenstrahlung hauptsächlich von den festen Elektroden ausgesandt wird, im Gegensatz zu der optischen, vom Gas zwischen den Elektroden emittierten Strahlung. Dieser Schluß wurde durch eine besondere Untersuchung bestätigt; es dürfte zweifelhaft sein, ob überhaupt irgend eine meßbare Röntgenstrahlung vom Gas emittiert wird.

Während der letzten Jahre habe ich am Physikalischen Institut der Universität Uppsala einige andere Methoden geprüft, um Röntgenemission von einem Gas zu erhalten. Diese Methoden hatten gemeinsam, daß ein Elektronenstrom und ein Strahl des betreffenden Gases im Vakuum aufeinanderstießen; die dabei emittierte Röntgenstrahlung wurde untersucht. Bei den ersten Versuchen wurde das betreffende Element durch den Elektronenstrom vergast. Die Versuchsanordnung war dabei im Prinzip

* A. Björkeson, Proc. Nat. Acad. **11**, 413, 1925.

folgende (s. Fig. 1): Ein zylindrisches Kupferstück *V* von ungefähr 45 mm Länge und 20 mm Durchmesser wurde an beiden Enden ausgebohrt, so daß es im Durchschnitt die Form eines *H* erhielt. Die obere Vertiefung wurde mit dem Stoff beschickt, dessen Röntgenstrahlung untersucht werden sollte, z. B. Natrium, und über den Zylinder wurde ein kupferner Deckel *L* von der aus der Figur ersichtlichen Form gestülpt. Der Deckel ist oben mit einem Kanal von 1 mm Durchmesser versehen. Von der Innenseite des Deckels ragen vier Kupferstäbe in die Vertiefung des Kupferzylinders bis fast an dessen Boden. Diese kleine Kammer wird mit Hilfe der unteren Ausbohrung auf der wassergekühlten Antikathode einer Röntgenröhre befestigt und von oben mit Kathodenstrahlen bombardiert. Dadurch wird der Deckel stark erhitzt. Durch die in ihm befestigten Stäbe wird Wärme zu dem in der Kammer befindlichen Stoff geleitet, der schmilzt und vergast. Der gebildete Dampf strömt durch den Kanal aus und stößt auf den Elektronenstrom, wobei Röntgenstrahlen ausgesandt werden.

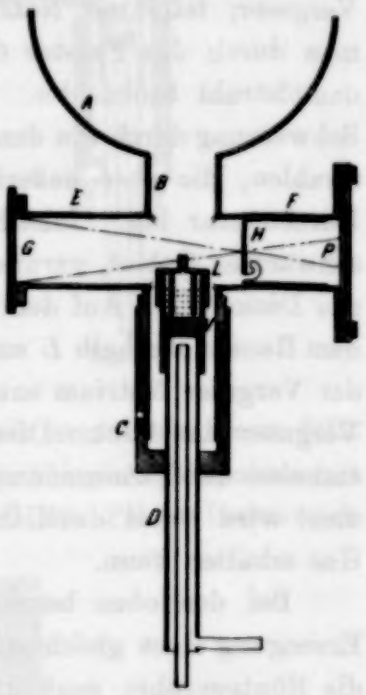


Fig. 1.

Zunächst wurde experimentell festgestellt, daß man in dieser Weise tatsächlich Röntgenstrahlung von einem Gas erhalten kann. Dabei wurde die gesamte Strahlung ohne spektrale Aufspaltung untersucht. Für diese Versuche benutzte ich eine Porzellanmetallröntgenröhre nach Hadding*, deren unterer Teil entsprechend Fig. 1 konstruiert war. An dem unteren Teile *A* des Rohres, das die porzellanisolierte Kathode trägt, ist ein Rohr *B* angelötet, an dessen unterem Ende das Schliffstück *C* eingepaßt ist. Dies trägt das wassergekühlte Kupferrohr *D* und den Vergaser *V*, auf dessen als Antikathode dienendem Deckel *L* die Kathodenstrahlen von oben auftreffen. Ungefähr in gleicher Höhe mit der oberen Mündung des Kanals im Deckel *L* sind an das Rohr *B* rechtwinklig zu ihm zwei Ansatzrohre *E* und *F* angelötet. Das andere Ende des Rohres *E* ist mit einer Glasplatte *G* abgeschlossen, durch welche man die Vorgänge im Innern der Röhre beobachten kann. Am äußeren Ende des Rohres *F* ist

* Siehe Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 33.

ein Kassettenhalter angebracht, in den eine photographische Platte *P* eingesetzt werden kann. In *F* befindet sich außerdem ein verschiebbares Rohr mit einem Schirm *H*, der in der Mitte eine kreisrunde Öffnung von 0,5 mm Durchmesser hat. Durch dieses Loch erhält man auf der photographischen Platte eine Abbildung der Spitze des Deckels *L* und des ausströmenden Dampfstrahles. Der Schirm wurde so eingestellt, daß der äußere Rand des Rohres *E* auf der Platte durch einen Kreis von etwa 15 mm Durchmesser abgebildet wurde. In diesem Kreise werden also keine anderen Gegenstände als die Glasscheibe *G* und die Mündung des Vergasers abgebildet. Um eine Schwärzung der Platte durch sichtbares Licht zu verhindern, wurde die Öffnung in *H* mit dünner Aluminiumfolie bedeckt. Die Evakuierung des Raumes zwischen *H* und *P* erfolgte durch ein in *H* befestigtes umgebogenes Rohr (s. Fig. 1).

Es wurden mehrere Exponierungen vorgenommen, teils mit leerem Vergaser, teils mit Natrium im Vergaser. Im letzteren Falle konnte man durch das Fenster *G* deutlich den ausströmenden gelben Natriumdampfstrahl beobachten. Auf der Platte erhielt man jedesmal kräftige Schwärzung durch von den Wandungen des Rohres *E* ausgesandte Röntgenstrahlen, die aber außerhalb des oben erwähnten Kreises mit 15 mm Durchmesser lag. Innerhalb dieses Kreises erhielt man ein kräftig geschwärztes Gebiet, verursacht durch die Röntgenemission von der Spitze des Deckels *L*. Auf dem Bereich der Platte, der dem Dampfstrahl, d. h. dem Raume oberhalb *L* entspricht, bekommt man in den Fällen, in denen der Vergaser Natrium enthält, eine deutliche Schwärzung, die bei leerem Vergaser ausbleibt. Diese Schwärzung muß also von einer Röntgenemission des Natriumdampfes stammen. Durch das beschriebene Experiment wird somit deutlich gezeigt, daß man Röntgenemission von einem Gas erhalten kann.

Bei den oben beschriebenen Versuchen war es oft schwer, zwecks Erzeugung eines gleichmäßigen Dampfstromes den Elektronenstrom durch die Röntgenröhre genügend genau zu regulieren. Im weiteren Verlauf der Untersuchung, beim Studium des Spektrums der Röntgenstrahlung, benutzte ich daher statt der Ionenröhre eine Glühkathodenröhre, die in Fig. 2 dargestellt ist. Der Vergaser *V* ist ähnlich wie oben konstruiert und befestigt. Durch das Glasfenster *G* können die Vorgänge im Innern der Röhre beobachtet werden. Die Elektronen werden von der durch den Glasschliff *S* isolierten Glühkathode *K* ausgesandt, deren Konstruktion sich aus Fig. 2 ergeben dürfte *. Durch das Ansatzrohr *F* ist die Röntgen-

* Vgl. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 45.

röhre am Schliff J mit einem Hochvakuumspektrometer — Siegbahns „Modell 26“ * — verbunden, dessen Spaltrohr R in der Figur ersichtlich ist. Der Radius des Spektrometers betrug 130,5 mm, die Spaltbreite 0,2 mm. Die Länge des Ansatzrohres F wurde so gewählt, daß der Abstand zwischen Spalt und Vergasermündung 38 mm betrug. Als Kristall diente Gips. Unmittelbar vor demselben wurde als Lichtfilter eine gefärbte Celluloidhaut angebracht. Da der Spektrograph, der zu meiner Verfügung stand, nicht das Arbeiten mit so großem Glanzwinkel gestattete, wie sie zur Aufnahme der K-Serie von Natrium notwendig sind, und da außerdem das Arbeiten mit so großen Wellenlängen gewisse Schwierigkeiten bereitet, untersuchte ich zunächst das Röntgenspektrum von Kaliumdampf. Mit einer Stromstärke von 50 mA und einer Spannung von 10 kV erhielt ich nach einstündiger Belichtung das in Fig. 3 wiedergegebene Photogramm. Die Lage der in der Figur sichtbaren Linie im Verhältnis zum Fadenkreuz fällt mit der $K\alpha$-Linie von Kalium zusammen, die ich bei einer Aufnahme mit Kaliumsulfat auf der Antikathode erhielt. Auf der Platte lassen sich

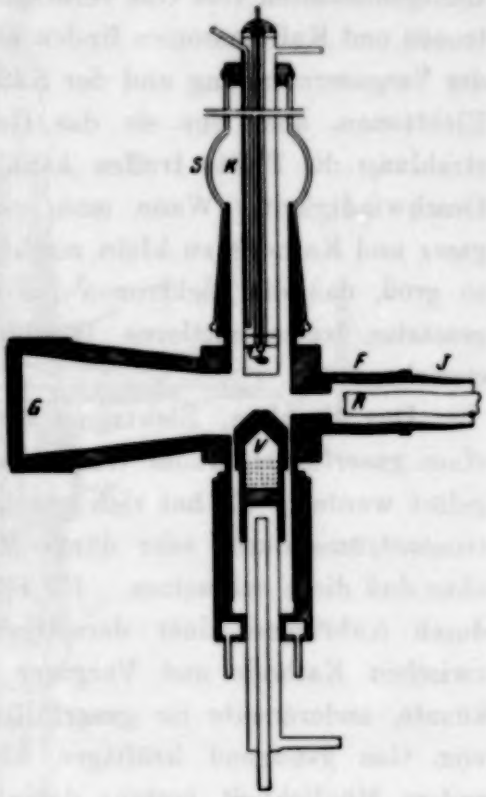


Fig. 2.

Fig. 3.

auch Linien erkennen, die α_3, α_4 und β_1 entsprechen; sie sind aber so schwach, daß sie nicht vermessen werden können. Es wurde also hier, soweit mir bekannt ist, zum erstenmal ein Röntgenspektrum von einem Gas erhalten.

* M. Siegbahn und R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. 13, 235, 1926.

Der Umstand, daß trotz der langen Belichtungsdauer nur eine meßbare Linie erhalten wurde, dürfte unter anderem folgenden Grund haben: Der Kaliumdampf strömt vom Vergaser nach oben zur Kathode. Die die Röntgenemission vom Gas verursachenden Zusammenstöße zwischen Elektronen nnd Kaliumatomen finden also fast über das ganze Gebiet zwischen der Vergasermündung und der Kathode statt. Dabei verlieren zahlreiche Elektronen, noch ehe sie das Gebiet erreicht haben, dessen Röntgenstrahlung die Platte treffen kann, die für Röntgenemission notwendige Geschwindigkeit. Wenn man andererseits den Abstand zwischen Vergaser und Kathode zu klein macht, wird der Dampfdruck an der Kathode so groß, daß die Elektronen bei der unter diesen Verhältnissen herabgesetzten freien mittleren Weglänge keine genügende Geschwindigkeit erreichen.

Das Problem, Elektronen mit genügend großer Geschwindigkeit einen gaserfüllten Raum treffen zu lassen, kann in verschiedener Weise gelöst werden. Es hat sich gezeigt, daß man überraschend starke Elektronenströme durch sehr dünne Metallfolien, z. B. Gold, schicken kann, ohne daß diese schmelzen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß man durch Anbringen einer derartigen Haut mit gut gekühlten Rändern zwischen Kathode und Vergaser einerseits den Dampfstrahl aufhalten könnte, andererseits im gaserfüllten Raume einen für Röntgenemission vom Gas genügend kräftigen Elektronenstrom erhalten würde. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Elektronenstrom von der Seite kommen zu lassen und durch Kondensation des ausströmenden Dampfes für gutes Vakuum an der Kathode zu sorgen. Ich bediente mich der letzteren Möglichkeit und konstruierte zu diesem Zwecke eine neue Röntgenröhre, in der ein starker Elektronenstrom und ein kräftiger Dampfstrahl unabhängig voneinander erhalten und reguliert werden konnten. Die Erwärmung des Vergasers erfolgte dabei nicht durch den Elektronenstrom, sondern durch einen besonderen elektrischen Ofen. Durch wirksames Kühlen konnte in der Nachbarschaft der Kathode ein genügendes Vakuum aufrechterhalten werden. Fig. 4 ist ein Aufriß und Fig. 5 ein Grundriß der Röhre. Diese wurde aus einem Messingzylinder M von 76 mm Durchmesser und 130 mm Höhe hergestellt, der ausgebohrt wurde und an dem, wie aus den Figuren ersichtlich, sechs Ansatzrohre angelötet wurden. Durch die Wasserkanäle K wurde eine wirksame Kühlung der Röhre gewährleistet.

Die Konstruktion der Kathode ergibt sich aus Fig. 4 und Fig. 6. Der Glasschliff G trägt das Messingrohr N von 16 mm Durchmesser. In

diesem liegt exzentrisch das Rohr O von 10 mm Durchmesser. Der Zwischenraum zwischen diesen beiden Rohren ist am inneren Ende durch die Wand P abgeschlossen, die mit Hilfe eines Wasserstromes durch das

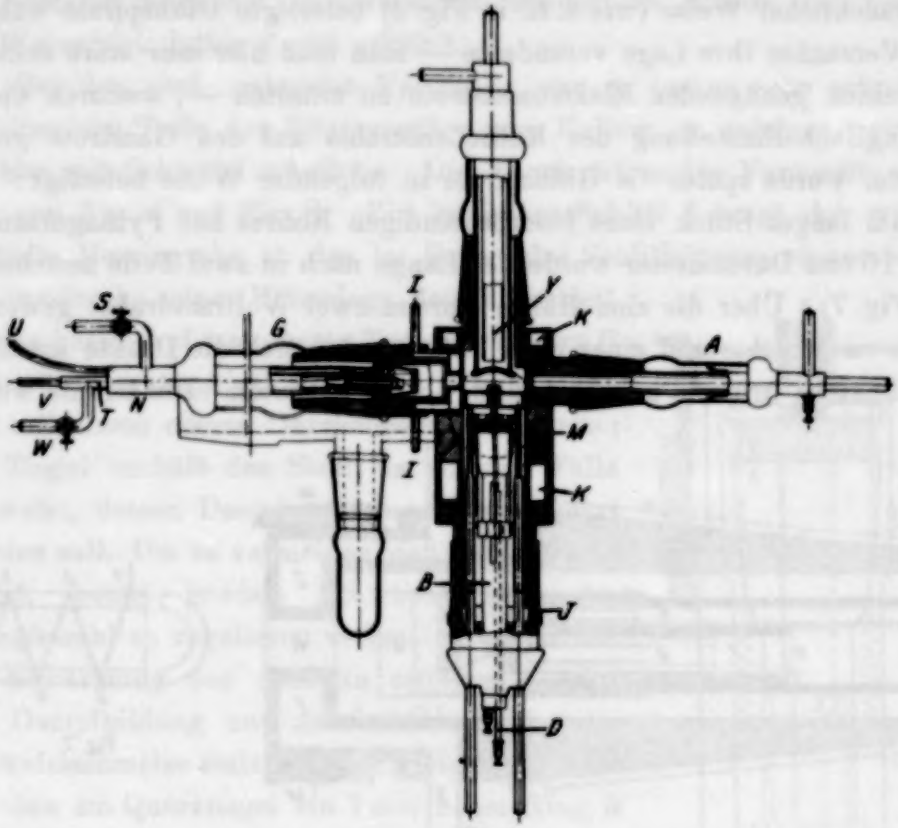


Fig. 4.

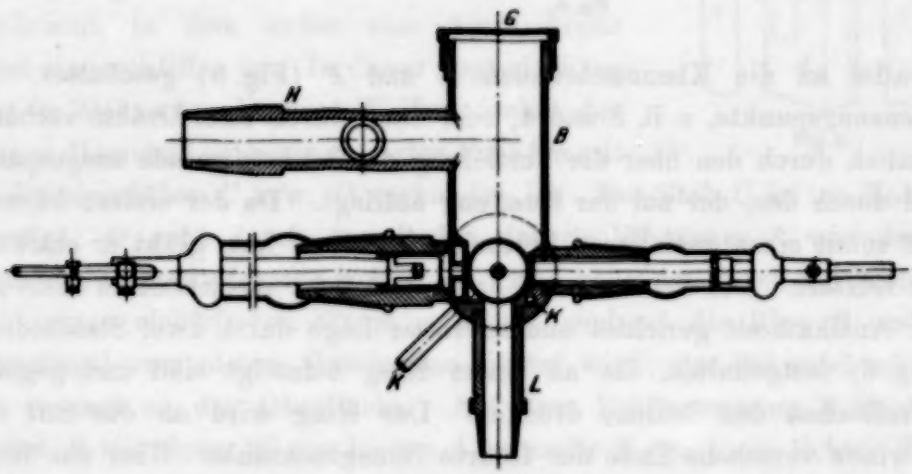


Fig. 5.

Rohr U und den Abfluß bei S gekühlt wird. In O befindet sich ein anderes Rohr T, das an seinen inneren Enden durch die Wand R abgeschlossen und durch ein Glasrohr (in Fig. 6 gestrichelt) von O isoliert

ist. Durch die Wasserrohre V und W wird R gut gekühlt. An dem äußeren Ende sind die Zwischenräume zwischen allen Rohren mit Picein gedichtet. Da sich bei den ersten Versuchen ergab, daß eine in sonst gebräuchlicher Weise (wie z. B. in Fig. 2) befestigte Glühspirale während des Versuches ihre Lage veränderte — man muß hier sehr stark erhitzen, um einen genügenden Elektronenstrom zu erhalten —, wodurch die ursprüngliche Einstellung des Kathodenstrahls auf den Gasstrom gestört wurde, wurde später die Glühspirale in folgender Weise befestigt: Ein 13 mm langes Stück eines feuerbeständigen Rohres aus Pythagorasmasse von 10 mm Durchmesser wurde der Länge nach in zwei Teile zerschnitten (s. Fig. 7). Über die eine Hälfte wurden zwei Wolframdrähte gewickelt, einer nach rechts und einer nach links, so daß sich die Drähte am Rande der Schiene in den Punkten 1, 2, 3, 4, 5, 6 kreuzten. Die Drähte wurden

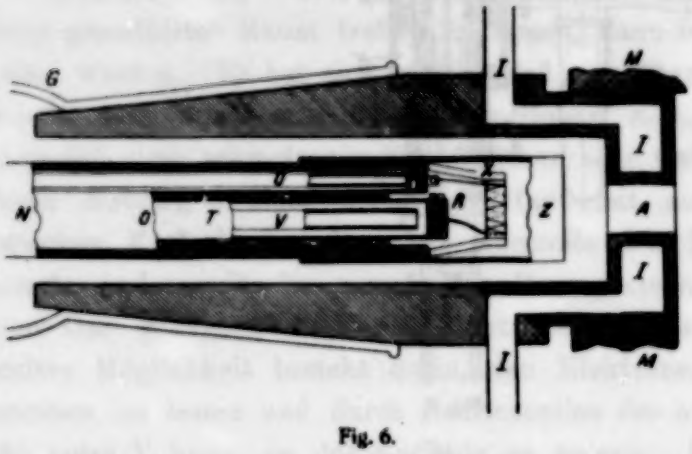


Fig. 6.

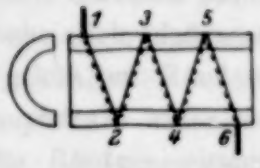


Fig. 7.

parallel an die Klemmschrauben R und P (Fig. 6) geschaltet. Zwei Kreuzungspunkte, z. B. 3 und 4, sind dann durch zwei Drähte verbunden, nämlich durch den über die Vertiefung der Schiene gerade ausgespannten und durch den, der auf der Rundung aufliegt. Da der erstere kürzer ist und somit einen geringeren Leitungswiderstand hat, glüht er stärker als der letztere. Die Schiene wird daher mit ihrer ausgehöhlten Seite gegen die Antikathode gerichtet und in dieser Lage durch zwei Stahlfedern X (Fig. 6) festgehalten, die an einem Ring befestigt sind und gegen die Stirnflächen der Schiene drücken. Der Ring wird an das mit einem Gewinde versehene Ende des Rohres N angeschraubt. Über das Rohr N wird zwecks Konzentration des Elektronenbündels eine Steuerhülse Z geschoben.

In das Metallstück, auf dem der Schliff G (Fig. 6) mit der Kathode sitzt, wurde eine Öffnung A von 8 mm Durchmesser gebohrt, durch welche

die Kathodenstrahlen austreten, um den Gasstrahl zu treffen. Die Öffnung bildet die einzige Verbindung zwischen dem Kathodenraum und den übrigen Teilen der Röntgenröhre. Um das Eindringen von Dampf zur Kathode möglichst zu verhindern, werden die Wände von *A* durch die Wasserzirkulation *I* gut gekühlt.

Bei den vorhergehenden Versuchen war es immer sehr schwierig, die einzelnen Teile der Röntgenröhre von Kalium zu reinigen, weshalb ich hier mit Schwefel arbeitete. Die Konstruktion des Vergasers ergibt sich aus Fig. 4 und Fig. 8. Ein konischer Schliff *J* trägt das wassergekühlte Messingrohr *B*, das im Boden des Schliffstückes eingeschraubt ist, wodurch seine Höhenlage leicht justiert werden kann. Auf dem oberen Ende des Rohres *B* ruht ein Quarztiegel *Q* von etwa 30 mm Höhe und mit einem oberen Durchmesser von 26 mm; der Tiegel enthält den Stoff, in unserem Falle Schwefel, dessen Dampf röntgenspektroskopiert werden soll. Um zu vermeiden, daß die Substanz siedet, womit gewisse Schwierigkeiten den Dampfstrahl zu regulieren verbunden wären, hat die Erwärmung von oben zu erfolgen, so daß die Dampfbildung nur an der Oberfläche der Schwefelschmelze stattfindet. Zu diesem Zwecke ist oben am Quarztiegel ein 7 mm hoher Ring *R* eines Pythagorasrohres von 26 mm Durchmesser angebracht, in dem außen eine 5 mm breite Rinne eingeschliffen ist. In dieser liegt ein Ring eines im Zickzack gebogenen Wolframdrahts, der an zwei diametral entgegengesetzten Punkten mit den Messingstäben *C* bzw. *D* verbunden ist. Der Stab *C* ist am Rohre *B* befestigt; *D* geht durch den Boden des Schliffstückes *J*, von dem es durch einen Ebonitpfropfen isoliert ist. Man kann also durch den Wolframdraht einen elektrischen Strom schicken, wodurch der Ring *R* und der Quarztiegel vom oberen Rande aus erhitzt wird; der Schwefel schmilzt und vergast an der Oberfläche. Auf dem Erhitzungsring *R* liegt der Deckel *L* mit einem 20 mm langen Ansatzrohr *E* von 1 mm lichter Weite. Durch diesen Ansatz, der ebenfalls durch *R* erhitzt wird, strömt der Dampf aus. Um Tiegel, Erhitzungsring und Deckel in ihrer Lage zu fixieren, sind an drei kleinen Zapfen im Deckel Spiralfedern befestigt, deren untere Enden an Zapfen in einem Ring *F* angehakt werden. Durch

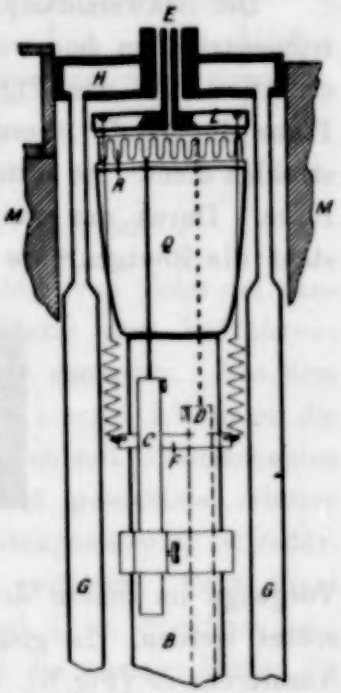


Fig. 8.

Verschiebung dieses Ringes am Rohre B können die Federn gespannt werden. Durch den Boden des Schliffstückes J gehen auch zwei Messingrohre G, die oben durch ein Gehäuse H (Fig. 8) verbunden sind. Durch G und H fließt Wasser. Das gekühlte Gehäuse schützt einerseits das Rohr E davor, von dem Elektronenstrom getroffen zu werden, durch den eine nicht kontrollierbare Erhitzung des Vergasers stattfinden könnte und vielleicht sogar das Rohr E schmelzen würde, und verhindert andererseits, daß Schwefeldämpfe, die in geringer Menge immer zwischen Erhitzungsring, Deckel und Tiegel austreten, in den oberen Teil der Röntgenröhre eindringen und störend wirken.

Der Schwefeldampf wird nach seinem Durchgang durch den Elektronenstrom an dem wassergekühlten Rohre Y kondensiert, dessen Konstruktion sich aus Fig. 4 ergibt. Gegenüber der Kathode ist in der Figur die Anode A ersichtlich, die nur zum Auffangen der Kathodenstrahlen dient. Sie hatte in der Regel dasselbe Potential wie die Röntgenröhre. Durch das weite Rohr B (Fig. 5) und das schmalere Rohr H steht die Röntgenröhre mit dem Pumpenaggregat in Verbindung. Die

Fig. 9.

Vorgänge im Innern der Röhre können durch das Glasfenster G beobachtet werden. In gleicher Höhe mit der Vergasermündung sitzt das Ansatzrohr L (Fig. 5), das die Röntgenröhre mit dem schon oben benutzten Hochvakuumspektrometer verbindet.

Als Kristall diente wieder Gips. Vor diesem wurde zum Schutze der Platte vor sichtbarem Licht eine 7 μ dicke Aluminiumfolie angebracht. Der Abstand des Spaltes von der Vergasermündung betrug 38 mm, seine Breite 0,38 mm. Die Höhe des Spaltes, seine Höhenlage und die des Vergasers wurde so gewählt, daß die Röntgenstrahlung vom Mündungsrohre des Vergasers nur ein kleines Gebiet von etwa 5 mm Breite am oberen Rande der Platte treffen konnte. Der unter diesem Gebiet liegende Teil der Platte konnte nur durch vom Gase ausgehende Röntgenstrahlung getroffen werden. In Fig. 9 ist eine typische Aufnahme wiedergegeben. Die Linien, die oberhalb der Geraden aa liegen, stammen von der Röntgenstrahlung des Vergasers, die unter der Geraden sind vom Gas emittiert.

Durch weitestgehende Beanspruchung des Hochspannungsaggregats konnte ich einen Elektronenstrom von 90 mA und eine Spannung von 6000 Volt benutzen. Nach fünfstündiger Belichtung erhielt ich ein Photogramm mit fünf Linien im Röntgenspektrum des Gases. Zum Vergleich machte ich eine Aufnahme mit einer Antikathode aus Kupfersulfid statt des Dampfstrahls unter sonst gleichen Bedingungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die stärkste Linie (1) habe ich

Tabelle 1.

	Schwefeldampf			Schwefelkupfer		
Linie	a mm	λ	S	a mm	λ	S
1	2,30	5362,3	9	2,30	5362,3	10
2	1,68	5328,9	3	1,68	5328,9	4
3	0,74	5277,6	1	—	—	—
4	− 3,18	5063,9	1	—	—	—
5	− 4,05	5016,0	4	− 3,95	5019,4	5

den Wellenlängenwert 5362,3 X-E., der $K\alpha$-Linie von Schwefel, angenommen. Der Abstand a (in mm) auf der Platte vom Fadenkreuz zur betreffenden Linie wurde mit dem Komparator gemessen. Aus dem bekannten Spektrometerradius 130,5 mm und a konnte ich dann die Wellenlänge der einzelnen Linien berechnen. In den mit S bezeichneten Spalten der Tabelle ist die nach dem Augenmaß geschätzte relative Schwärzung der Linien angegeben. Das Beobachtungsmaterial ist natürlich viel zu gering, um allgemeine Schlüsse zu gestatten. Es verdient aber jedenfalls Beachtung, daß die Linien 3 und 4 im Spektrum von Kupfersulfid nicht wahrzunehmen sind, während die übrigen Linien im Sulfidspektrum stärker sind als die entsprechenden Linien im Schwefeldampfspektrum.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Manne Siegbahn auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er mir die benötigte Apparatur und die Werkstätte seines Instituts zur Verfügung stellte.

Göteborg, im April 1929.

Über die Bandenfluoreszenz und die Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle*.

Von S. Mrozowski in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1929.)

Es wurden die Intensitätsverhältnisse der Banden in der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und Dichte des Dampfes näher untersucht. Die bei konstantem Druck und Überhitzung des Dampfes angestellten Beobachtungen ermöglichen eine angenäherte Abschätzung der Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls. Viel genauer wurde aber diese Zahl durch photometrische Messungen der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des gesättigten Dampfes für drei weit voneinander entfernte Wellenlängen bestimmt. Die Messungen ergeben ungefähr 17 kcal/Mol, was mit der vom Verfasser an anderer Stelle vorgeschlagenen Zuordnung der Absorptionsbanden zu den $2\,P$-Zuständen des Atoms gut übereinstimmt. Die mitgeteilten Beobachtungen ermöglichen auch einige Ergänzungen des Niveauschemas des Quecksilbermoleküls durchzuführen.

Einleitung. In einer früheren Arbeit** hat der Verfasser eine Zuordnung der Absorptionsbanden des Quecksilbermoleküls zu den $2\,P$-Zuständen des Atoms vorgeschlagen. Diese Zuordnung mußte man aber als weitgehend hypothetisch betrachten, da sie mit Koernickes Messungen der Dissoziationswärme*** im Widerspruch stand. Obwohl die von Koernicke gewonnene Zahl keine Ansprüche auf größere Genauigkeit befriedigen kann und die vorgeschlagene Zuordung mit den Fluoreszenzerscheinungen im Einklang ist, war in Anbetracht der geringen Genauigkeit der Bandenkonvergenzbestimmung und der großen Differenzen zwischen den daraus berechneten Dissoziationswärmen (9,0, 15,0, 17,5)**** eine Neubestimmung der Dissoziationswärme dringend erwünscht. Um aber den möglichen Fehlern der Koernickeschen Messungen zu entgehen, wurde anfänglich die Carrelli-Pringsheimsche† Methode, und als diese keine genauen Messungen erlaubte, ein neues, zum erstenmal von A. Jabłoński

---

* Diese Arbeit wurde teilweise auf der IV. Polnischen Physikerversammlung in Wilna im September 1928 vorgetragen.

** ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928. Diese Arbeit wird weiter mit I bezeichnet.

*** Ebenda **33**, 219, 1925. Es wurde von ihm die Dissoziationswärme zu 1,4 kcal/Mol bestimmt.

**** In (I, § 4) wurde der letzte Zahlenwert versehentlich nicht für die Bandenkonvergenzstelle 1990 Å, sondern für 2000 Å (16,5) angegeben.

† ZS. f. Phys. **44**, 643, 1927.

im hiesigen Institut eingeschlagenes Verfahren* zur Bestimmung der Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls angewandt.

Wie in der früheren Arbeit des Verfassers betont wurde, war die Zuordnung der 3300 und 4850 Å-Emissionsbanden undurchführbar, weil es noch viel ungeklärte Tatsachen und auch Schwierigkeiten gab. Da diese Banden nicht in Absorption auftreten und ihr Erscheinen nur den Zusammenstößen verdanken, was Pringsheim mit Terenin** und auch Pieńkowski*** sehr einleuchtend gezeigt haben, hat der Verfasser eine Erklärung dieser Frage durch die Untersuchung des Einflusses der Heftigkeit und der Zahl der Zusammenstöße auf die Intensitätsverhältnisse der Fluoreszenzbanden des Quecksilberdampfes angestrebt. Da man sich bisher fast immer mit der Fluoreszenz des gesättigten Quecksilberdampfes beschäftigte und nur der Fall konstanter Dichte eingehender von Niewodniczański**** untersucht war, da weiter in diesen Versuchen die beiden Faktoren (Heftigkeit und Zahl der Stöße) gleichzeitig wachsen oder kleiner werden, hat der Verfasser einige Beobachtungen der Fluoreszenz bei konstanter Temperatur (es ändert sich nur die Stoßzahl) und bei konstantem Druck† (wenn die Heftigkeit wächst, so fällt die Stoßzahl ab) angestellt. Diese Beobachtungen zusammen mit denen von Niewodniczański ermöglichen den Einfluß der Heftigkeit des Zusammenstoßes von der Stoßzahl zu trennen, und den Einfluß beider Faktoren getrennt voneinander kennenzulernen.

§ 1. Die Bandenfluoreszenz bei konstanter Temperatur. Diese Versuche wurden mit einer Anordnung, die vorher zur Untersuchung des Einflusses der Zusatzgase auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes zusammengestellt worden war (I, § 5), durchgeführt. Ein zylindrisches Quarzgefäß Q (Fig. 1), das von der Diffusionspumpe durch einen Barometerverschluß abgesperrt werden konnte, war von einem elektrischen Ofen

---

* A. Jabłoński hat sein Verfahren, ohne größere Genauigkeit anzustreben, zur Bestimmung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls angewandt. Der von ihm gewonnene Zahlenwert ist mit der von ihm vorgeschlagenen Bandenzuordnung (Bull. Acad. Pol. (A) **11**, 163, 1928; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928) nicht im Widerspruch.

** ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928.

*** Bull. Acad. Pol. (A) **11**, 241, 1928.

**** ZS. f. Phys. **49**, 59, 1928.

† Die von Wood und Voss (Proc. Roy. Soc. **119**, 698, 1928) bei konstantem Druck durchgeführten Beobachtungen beziehen sich nur auf die beiden langwelligen Banden. Auch ist die Al-Funkenerregung nicht vorteilhaft, weil die durch Absorption direkt erregte Bande den Beobachtungen nicht zugänglich ist. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit am meisten die Zn-Funkenerregung angewandt.

umgeben. Längs der Achse des zylinderförmigen Ofens herrschte (von unten nach oben) ein Temperaturgradient, so daß man auf dem Quarzgefäßniveau die Temperatur 350° C hatte. Man konnte daher durch entsprechendes Zulassen der atmosphärischen Luft durch den Hahn E das Niveau des flüssigen Quecksilbers in der Röhre R heben und den Dampfdruck im Beobachtungsgefäß Q steigern. Der Dampfdruck wurde ermittelt, indem die Lage der Flüssigkeitsniveaus in den Röhrchen R und T mittels eines Kathetometers abgelesen wurden. Da große Genauigkeit nicht nötig war, so wurde die thermische Ausdehnung der sich im Ofen befindenden Flüssigkeit unberücksichtigt gelassen. Der Dampfdruck der Zusatzgase wurde beim niedrigsten Stand S des Quecksilberniveaus ermittelt und dann durch Berücksichtigung der bekannten prozentualen Volumenabnahme beim Heben des Quecksilberniveaus in der Röhre R berechnet.

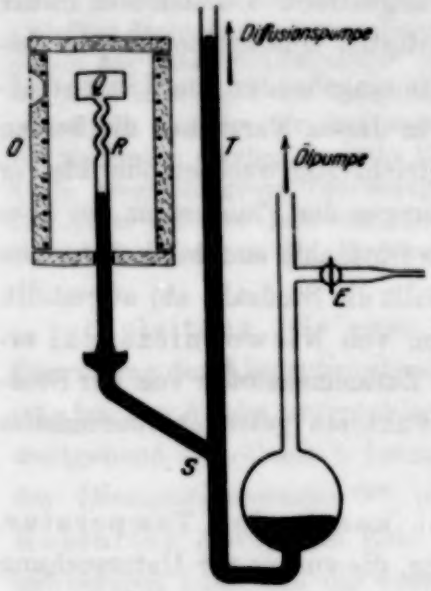


Fig. 1.

Viele Schwierigkeiten bot die Erscheinung, daß bei höherem Dampfdruck im Beobachtungsgefäß das Gleichgewicht unstabil ist, d. h. eine sehr kleine äußere Abkühlung des Ofens O ein Steigen des Flüssigkeitsniveaus in R herbeiführt. Da das Quecksilber kälter als seine Umgebung ist, so ruft es eine Abkühlung im Innern der Röhre R hervor, dessen Folge ein starkes Hineinreißen des flüssigen Quecksilbers ins Gefäß Q ist, was beim Fehlen der Zusatzgase mit völligem Zerschlagen des Gefäßes endigt. Um das eintretende Quecksilber möglichst impulsarm zu machen, war die Röhre R an ihrem oberen Ende wellenförmig gestaltet; dies konnte indessen nicht ausreichen, wenn der Dampfdruck hoch war und daher wurden keine Dampfdrucke höher als 30 cm Hg angewendet.

Als erregende Lichtquelle wurde ein kondensierter Zn- Funken benutzt, dessen Licht durch eine Quarzlinse gesammelt wurde. Die Intensität eines sehr engen Teiles der grünen Fluoreszenzbande wurde mittels eines Spektrophotometers von Hauer und Kowalski* abgeschätzt. Bekanntlich ist die Intensitätsverteilung in der 4850 Å-Fluoreszenzbande

* Phys. ZS. 15, 322, 1914.

von Temperatur-, Dichte- und Anregungsverhältnissen unabhängig. Daher kann man behaupten, daß die Schätzungen mit dem Spektrophotometer die wahren relativen Intensitätsveränderungen der ganzen 4850 Å-Bande bei Veränderung des Druckes ergeben. Schon der erste Versuch lehrte, daß die Intensität der Bande sehr schnell mit der Dampfdichte wächst; weitere Untersuchungen zeigten, daß im Druckintervall von 3 bis 21 cm Hg die Intensität angenähert proportional der dritten Potenz des Druckes ansteigt. Dieser Anstieg wird noch gewaltsamer, wenn im Dampf kleine fluoreszenzvernichtende Gaszusätze vorhanden sind: bei kleinen Drucken wirkt das Zusatzgas stark abschwächend, bei höheren wirkt es relativ viel schwächer, d. h. die Intensitätskurve rückt immer näher an die Kurve des reinen Quecksilberdampfes heran. Diese Beobachtungen sind mit den in (I, § 5) mitgeteilten völlig im Einklang. Man könnte hier den Einwand machen, daß wegen des Abklingens der Intensität im Fluoreszenzbündel diese Messungen ungenau sind; wie man aber leicht bemerken kann, hätte das Abklingen den Anstieg nicht zu groß, sondern zu klein gemacht. Da aber ein Zn-Funken als Erregungsquelle benutzt wurde, so war das Abklingen der Intensität im Fluoreszenzbündel nicht zu bemerken.

Wenn die Fluoreszenzemission eine reine Emission der Moleküle ohne Teilnahme der Zusammenstöße wäre, so müßte ihre Intensität proportional der Molekülkonzentration, also proportional dem Quadrat des Dampfdruckes ansteigen. Da sie aber einen schnelleren Anstieg hat (die dritte Potenz ist hier wahrscheinlich zufällig herausgekommen), so zeigt sich im Einklang mit anderen Arbeiten, daß auch die Zusammenstöße eine wichtige Rolle in der Erscheinung spielen müssen*. Daß die Absorption des Quecksilberdampfes proportional mit dem Quadrat des Druckes verläuft, wird durch weiter unten mitgeteilte Bobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht. In § 3 wird im Falle des gesättigten Dampfes die Möglichkeit der Anwendung einer thermodynamischen Gleichung bewiesen, in § 2 wird dasselbe im Falle des konstanten Druckes sehr wahrscheinlich gemacht; aus den beiden Gleichungen aber folgt die gesuchte Druckabhängigkeit der Absorption bei konstanter Temperatur**.

Man kann fragen, was mit der von Molekülen absorbierten Energie bei sehr kleiner Stoßzahl geschieht. Die sichtbare Bande kann nicht aus-

* Wahrscheinlich wird die 4850 Å-Bande nicht durch einen, wie man von der dritten Potenz schließen könnte, sondern durch eine ganze Reihe von Zusammenstößen ausgelöst.

** Vgl. Carrelli und Pringsheim, l. c.

gelöst werden, weil die Zusammenstöße zu selten sind; die Energie muß also in der Form einer kürzeren Wellenlänge ausgestrahlt werden. Es muß daher bei abnehmendem Druck das Intensitätsverhältnis sich so ändern, daß die kurzwelligen Banden an Intensität relativ zunehmen und die Dauer des Fluoreszenznachleuchtens sich verlängert. Dasselbe hat der Verfasser in (I) in bezug auf die Dunkelzeit ausgesprochen. Um diese Folgerung zu prüfen, wurde folgendes Verfahren angewandt: das Fluoreszenzspektrum wurde mit einem kleinen Leissschen Quarzspektrographen aufgenommen, die Expositionsdauer für jede Aufnahme wurde so gewählt, daß die Schwärzung der 2350 und 2020 Å-Bande bei allen Dichten dieselbe war, also groß bei niedrigen (1 cm), kurz bei höheren Drucken (10 cm). Einen sehr störenden Einfluß hat die in beiden Fällen ungleiche Schwärzung der Platte durch die zerstreuten Funkenstrahlen; man kann aber leicht bemerken, daß auf den gewonnenen Aufnahmen die Intensität der 3300 Å- und des langwelligen Teiles der 2540 Å-Banden schwächer, der 4850 Å-Bande am stärksten mit der Dichte des Dampfes ansteigt. Da die Aufnahmen ähnlich den in Fig. 2 (Aufnahme 1 und 2) wiedergegeben sind, so werden sie hier nicht mitgeteilt. Nur der kurzwellig intensivste Teil der 2540 Å-Bande (d. h. wahrscheinlich die Resonanzlinie) zeigt ein ganz verschiedenes Verhalten: seine Intensität wächst im Vergleich mit der 2350- bis 2020 Å-Bande, wenn die Dichte kleiner wird. Wahrscheinlich ist das ein scheinbares Intensitätsanwachsen, das durch Reabsorption bedingt ist. Dies Verhalten wurde schon lange in zugeschmolzenen Quarzgefäßen beobachtet, die Beobachtungsbedingungen sind aber in diesem Falle nicht so rein wie hier, weil die relative Abschwächung der langwelligen Banden auf den Zuwachs des vernichtenden Einflusses der Restgase zurückgeführt werden kann.

Wir müssen noch auf eine Tatsache aufmerksam machen: die Änderungen des Verhältnisses der Intensitäten der 3300 und 4850 Å-Banden sind nicht sehr stark*, wenn wir aber bei derselben Dichte und angenähert denselben Plattenschwärzungen diese Banden bei zwei verschiedenen Anregungsarten (Zn- und Al-Funken) vergleichen, so kann man visuell keinen Unterschied bemerken. Im kurzwelligen Teil der 3300 Å-Bande und in den anderen Banden sind aber die Unterschiede groß. Wir sehen daher, daß die beiden 3300 und 4850 Å-Banden eine Art Kopplung aufweisen, die von der Stoßzahl empfindlich, von der Anregungsart aber fast gar

* Wahrscheinlich sind sie bei kleinen Dampfdrucken viel stärker (vgl. § 2, S. 346, Anm.**).

nicht abhängt. Auf diese Frage werden wir noch weiter unten zurückkommen.

Es ist eine Arbeit von Walter und Barrat* erschienen, in der die Rayleighschen Absorptionsbanden des Quecksilberdampfes (2900 bis 2700 Å) den Verbindungen der Hg-Atome mit Sauerstoffverunreinigungen zugeschrieben werden. Daher ist es von großer Wichtigkeit ausdrücklich hervorzuheben, daß die in (I, § 2) erforschte Struktur der Steubingschen Fluoreszenzbande 2350 und 2020 Å unter den reinsten Bedingungen immer hervortritt.

§ 2. Die Bandenfluoreszenz bei konstantem Druck. Diese Versuche sind als Fortsetzung derjenigen, über die in (I, § 3) berichtet wurde, anzusehen. Die angewandte Aparatur war dieselbe wie vorher: ein 10 cm langes Quarzrohr, das mit zwei planparallelen Quarzfenstern verschlossen und mit einem senkrecht zu seiner Achse angeschmolzenen Ansatzrohr versehen war, wurde wochenlang bei Erhitzung auf ungefähr 1100° C ausgepumpt und, nachdem einige Tropfen flüssigen Quecksilbers hineindestilliert waren, von der Diffusionspumpe abgeschnitten und in einen elektrischen Ofen, den wir Hauptofen nennen werden, hineingeschoben. Das Ansatzrohr, das aus dem Hauptofen seitwärts herausragte, wurde mit einem Nebenofen umgeben. Die Temperatur im Nebenofen bestimmt den Quecksilberdampfdruck im Beobachtungsrohr und wurde während jeder Serie der Fluoreszenzaufnahmen konstant gehalten. Die Hauptofentemperatur wurde für die Aufnahmen einer Serie in steigender Folge gewählt; sie wurde mittels eines Pt-Pt Ir-Thermoelements bestimmt. Als Belichtungsquelle wurde größtenteils ein Zn-Funken, dessen Intensitätskonstanz in hinreichendem Maße gesichert war, benutzt. Da Hauptofentemperaturen nicht höher als 900° C angewandt wurden, so konnte man das Quarzrohr längere Zeit im Gebrauch haben, ohne das die Vakuumverhältnisse sich in der Röhre beträchtlich verschlechterten. Auf jeder Platte wurden neben einer gleichlang exponierten Fluoreszenzaufnahme (jede Aufnahme dauerte 6 bis 24 Stunden) einige photometrische Marken in der Weise gewonnen, daß das Funkenspektrum für fünf verschiedene Entfernungen des Funkens vom außerordentlich breit gemachten Spektrographenspalt aufgenommen wurde. Ein so ungenaues Verfahren war darum zulässig, weil es nur auf die Größenordnung des Effekts ankam.

Eine der gewonnenen Aufnahmen ist in der Fig. 2 dargestellt. Die allen drei Spektren entsprechende Nebenofentemperatur war 240° C. Diese

* Proc. Roy. Soc. **122**, 201, 1928.

und auch andere unter denselben Bedingungen gewonnenen Aufnahmeserien zeigen folgende Tatsachen: schon eine schwache Überhitzung zerstört die sichtbare Bande gänzlich*, etwas kleiner ist die zerstörende Überhitzungswirkung im Falle der 2540 Å-Bande (die Resonanzlinie einbezogen), noch kleiner aber bei der 3300 Å-Bande. Die 2350 bis 2020 Å-Bande zeigt indessen einen ganz anderen Verlauf: ihre Intensität wächst sehr langsam mit der Hauptofentemperatur, um nach Erreichen eines schwach ausgeprägten Maximums relativ schneller abzufalllen**. Wenn aber die Dampfdichten höher gewählt werden, so rückt das Maximum mehr und mehr nach den schwächeren Überhitzungsgraden, so daß bei hohen Dichten

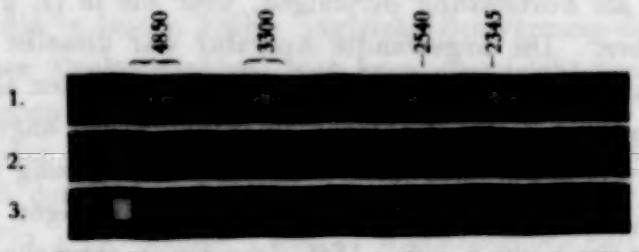


Fig. 2. Hauptofentemperatur: 1. 360°, 2. 595°, 3. 825° C.

Fig. 3. Hauptofentemperatur: 1. 360°, 2. 595°, 3. 825° C.

(Nebenofentemperatur 360° C) nunmehr nur der abfallende Kurvenast verbleibt. Dieser Fall ist in der Fig. 3 wiedergegeben. Hier ist die 2540 Å-Bande der Reabsorption wegen unbeobachtbar, die sichtbare Bande verhält sich wie vorher, die Intensität der 3300 Å-Bande verläuft aber jetzt ganz anders: sie nimmt anfänglich sehr stark zu, um nachher langsamer

---

* Obwohl diese Erscheinung sehr ausgeprägt ist, kann sie nicht zur Erklärung des verstärkenden Einflusses der Anwesenheit der Oberfläche des flüssigen Quecksilbers auf die sichtbare Fluoreszenz herangezogen werden (vgl. I, § 3).

** Die Erscheinung der Verschiebung des Intensitätsmaximums in dieser Bande bei Überhitzung, von der in (I, § 3) in einer Anm. b. d. Korr. berichtet wurde, kann nicht als richtig angesehen werden, weil die Plattenschwärzungen im kurzwelligen Teil der Bande zu schwach sind und eine derartige Aussage nicht erlauben.

abzufallen. Dies Verhalten wurde zum erstenmal von Wood und Voss* bei Al-Funkenerregung bei viel niedrigeren Dampfdrucken beobachtet.

Wir haben es also hier mit zwei sich überlagernden Effekten zu tun: Erstens sinkt bei steigendem Überhitzungsgrad die Absorptionsfähigkeit des Dampfes im 2100 bis 2000 Å-Bandengebiet (I, § 3); dies wäre für die allgemeine Schwächung der Emission verantwortlich, kann aber keineswegs die Veränderungen der Intensitätsverhältnisse unter den einzelnen Banden erklären. Diese werden vielmehr durch den zweiten Effekt hervorgebracht, der auf der Abnahme der Stoßzahl und der Zunahme der Heftigkeit der Stöße beruht. Wenn bei niedrigeren Dampfdrucken die Intensität der 2350 bis 2020 Å-Bande anfänglich wächst, obwohl die Konzentration der Moleküle fallen muß, so kann das nur davon herrühren, daß es weniger Zusammenstöße gibt, die die Moleküle zu kleineren Energieniveaus führen. Daß hier nicht die Abnahme der Stoßzahl, sondern die Zunahme der Heftigkeit der Stöße die größte Rolle spielt, können wir aus den Versuchen von Niewodniczański** schließen. In seinen Versuchen wächst die Stoßzahl gleichzeitig mit der Heftigkeit, der Verlauf der Intensität der betrachteten Steubingschen Bande (bei Al-Funkenerregung) ist aber derselbe, wie der hier beschriebene, nur noch ausgeprägter vorhanden. Niewodniczański vermutet, daß diese Bande durch Absorption im 1850 Å-Gebiet und dann durch Zusammenstöße ausgelöst wird, daher schreibt er die ausschlaggebende Rolle der Stoßzahl zu; das ist aber nicht richtig, weil diese Bande durch Absorption im eigenen Gebiet auch bei Al-Funkenerregung entsteht (I. § 2).

Den starken Einfluß der Überhitzung kann man leicht verstehen, wenn man sich erinnert, daß die Stöße zweiter Art um so weniger wahrscheinlich werden, je größer die relative kinetische Energie der zusammenstoßenden Gebilde ist***. Daß bei höheren Dampfdichten dieser Inten-

---

* Nature **121**, 418, 1928. Vgl. auch Niewodniczański l. c., der bei konstanter Dichte arbeitete.

** l. c. Die Verhältnisse bei Al-Funkenerregung sind viel komplizierterer Natur, als bei der Zn-Funkenerregung, da im ersten Falle die Erregung in zwei Bandengebieten stattfindet (2000 und 1850 Å).

*** Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921. Oldenberg (ZS. f. Phys. **49**, 609, 1928; ebenda **51**, 605, 1928) hat über eine Beobachtung berichtet, die ihn zu dem Schluß führt, daß die relative Zahl der fluoreszenzvernichtenden Stöße zweiter Art der Edelgasatome mit den angeregten Hg-Atomen bei Erhöhung der Temperatur wächst, was mit den theoretischen Erwartungen im Widerspruch steht. Wahrscheinlich beruht daher diese Erscheinung auf dem störenden Einfluß der verunreinigenden Restgase. Anm. bei der Korrektur: Diese Vermutung hat auch Gaviola (Phys. Rev. **33**, 309, 1929) ausgesprochen.

sitätszuwachs nicht vorkommt, kann man dadurch erklären, daß die Zahl der Stöße so groß ist, daß sie zur Überführung des Moleküls auf niedrigere Energieniveaus während seiner Lebensdauer hinreichend wird (obwohl die prozentuale Effektivität der Stöße fällt). Daher müssen alle längerwelligen Banden bei kleinen Dichten an Intensität stark abfallen, bei hohen Dichten muß diese Erscheinung nicht unbedingt hervortreten. Dieselbe Erklärungsweise kann man für den starken Zuwachs des Intensitätsverhältnisses der 3300 und 4850 Å-Banden angeben, wenn man annimmt, daß die beiden Banden denselben Träger haben, nur daß die 3300 Å-Bande durch spontane Emission und die 4850 Å-Bande durch Zusammenstöße zweiter Art entsteht; das aber wurde durch die in § 1 mitgeteilten Versuche wahrscheinlich gemacht (obwohl man in den bisher veröffentlichten Arbeiten sie immer zwei verschiedenen Trägern zuschrieb). Das bei hohen Dichten beobachtete Anwachsen der Intensität der 3300 Å-Bande bei schwacher Überhitzung wird also auf Kosten nicht der energetisch höheren Niveaus, sondern im Gegenteil der niedrigen Energieemission hervorgerufen (weil es weniger solche Stöße gibt, die die 3300 Å-Bande aus der 2350 bis 2020 Å-Bande entstehen lassen). Wahrscheinlich gibt es im reinen Quecksilberdampf sehr wenig gänzlich auslöschende Zusammenstöße, d. h. die Zahlen der emittierten und absorbierten Lichtquanten sind angenähert einander gleich.

Die hier in § 1 und § 2 beschriebenen Beobachtungen des Verfassers zeigen, daß auf das Intensitätsverhältnis der langwelligen Banden (3300 und 4850) den größten Einfluß die Temperatur des Dampfes, dann die Stoßzahl hat, und daß endlich die kleinste Wirkung die Anregungsart der Fluoreszenz ausübt*. Das letztere wäre aber gerade zu erwarten, wenn die 4850 Å-Bande und die 3300 Å-Bande einen gemeinsamen Träger haben, was hier angenommen wurde. Im gesättigten Dampf wächst die Dichte mit der Temperatur so schnell, daß, obwohl der Temperaturanstieg die 3300 Å-Bande verstärkt, die Stoßzahl so groß wird, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Banden zugunsten der sichtbaren Bande sich ein wenig verschiebt**.

In den bisher veröffentlichten Arbeiten hat man den Einfluß der Temperatur- und Druckverhältnisse auf dies Intensitätsverhältnis zu wenig

* Die vom Verfasser in (I, § 2) gemachte Beobachtung bezieht sich nicht auf die ganze 3300 Å-Bande, sondern nur auf ihren kurzwelligen Teil (3100 und 2700 Å). Über dies Intensitätsverhältnis in der Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes vgl. man die Arbeit des Verfassers in ZS. f. Phys. 54, 422, 1929.

** Diese Verschiebung ist nach den Versuchen von Pringsheim und Terenin (l. c.) wahrscheinlich für kleinere Dichten stärker.

beachtet, z. B. kann man die von Wood und van der Lingen* bemerkte Abschwächung der 3300 Å-Bande bei der Zn-Funkenerregung relativ zur Al-Funkenerregung (wenn die 4850 Å-Bande in beiden Fällen dieselbe Schwärzung hat) durch die größere Dampfdichte, die zu genügender Absorption der Zn-Funkenstrahlen nötig ist, erklären. Houtermans** hat im Quecksilberdampfstrahl Aufnahmen des Fluoreszenznachleuchtens gemacht. Da die beiden Aufnahmeserien [im Erregungsbündel (*A*) und 3,5 cm davon entfernt (*B*)] bei ganz ungleichen Dichteverhältnissen von ihm gemacht wurden, kann man aus seinen Versuchen keine Schlüsse auf die Verschiedenheit der Nachleuchtdauer der einzelnen Fluoreszenzbanden ziehen***. Daß in der Aufnahmeserie (*A*) die Bande 4850 Å relativ zur 3300 Å-Bande viel stärker als auf der Serie (*B*) hervortritt, deutet nicht auf eine Verschiedenheit ihrer Träger hin, sondern ist nur durch die größere Dampfdichte hervorgerufen. Darum ist auch die 2650 Å-Bande im Falle (*A*) schwächer; es ist aber wahrscheinlich ein Einfluß der in (I, § 4) betrachteten Art im Fall der 2650 Å-Bande teilweise auch vorhanden.

Wie wir gesehen haben, fällt wahrscheinlich die Intensität der 2350 bis 2020 Å-Bande langsamer als die Absorptionsfähigkeit des Dampfes ab. Aus dem Intensitätsabfall dieser Bande (nach Erreichen des Maximums) kann man also nach der Carrelli-Pringsheimschen Methode einen Zahlenwert berechnen, den die wahre Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle überschreiten muß. Aus den diesbezüglichen Rechnungen (die Plattenschwärzungen wurden mittels Mollschen Mikrophotometers bestimmt) geht hervor, daß die Dissoziationswärme größer als 8 kcal/Mol sein muß, d. h. viel größer ist als der von Koernicke gefundene Wert. Aus dem Intensitätsfall der 2540 Å-Bande berechnet man 12,6 kcal/Mol, was noch besser mit dem vom Verfasser in (I, § 4) angegebenen Wert stimmt. Diese Berechnungen können aber nicht als überzeugend gelten, daher sind wir gezwungen, ein Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationswärme zu benutzen, das den Einfluß der Stöße ausschließt. Das ist nur bei der Messung der Temperatur- und Dichteabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten in den Bandengebieten möglich.

---

* Astrophys. Journ. **54**, 141, 1921.

** ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927.

*** Auch sind die beiden Fälle (*A*) und (*B*) unvergleichbar, weil im Fall (*A*) das Integral der Intensität über die ganze Nachleuchtdauer, im Fall (*B*) nur über einen kleinen Teil derselben beobachtet wurde (vgl. S. Pieńkowski, l. c.)

§ 3. Die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls. Es wurden die relativen Änderungen des Absorptionskoeffizienten des gesättigten Quecksilberdampfes für eine gewählte Wellenlänge als Maß der Konzentrationsänderung der Quecksilbermoleküle angenommen. Die Messung des Absorptionskoeffizienten wurde auf folgendem Wege ausgeführt*: es wurde aus dem Funkenlicht mittels eines Quarzmonochromators eine Wellenlänge ausgesondert und auf das sorgfältig entgaste, zugeschmolzene, mit planparallelen Fenstern verschlossene, sich im elektrischen Ofen befindende, zylinderförmige Quarzröhrchen längs seiner Achse fallen gelassen. Den Linsen des Quarzmonochromators wurde eine solche Stellung gegeben, daß das erregte Fluoreszenzbündel längs des ganzen Beobachtungsrohres (8 cm) möglichst konstanten Durchmesser hatte. Das Fluoreszenzbündel wurde senkrecht zur Einstrahlrichtung mit einem Doppelanastigmat von Rodenstock (Eurynar 4,5) in natürlicher Größe aufgenommen. Es wurden mehrere Aufnahmen auf einer Platte gemacht. Der Schwärzungsabfall längs des Bildes des Fluoreszenzbündels wurde mittels eines Mollschen Mikrophotometers bestimmt; da es uns nur auf relative Änderungen ankam, wurden die gewonnenen Photometerkurven nicht in Schwärzungskurven und dann in Intensitätskurven umgerechnet, sondern die gesuchten Größen wurden aus ihnen direkt abgelesen. Es wurden die Strecken ausgemessen, auf denen die Kurven von einem zu einem anderen bestimmten Ordinatenwert abfallen; es ist klar, daß die Absorptionskoeffizienten diesen Streckenwerten umgekehrt proportional sind. Eine sehr große Bequemlichkeit dieser Methode hat ihren Grund in der Tatsache, daß sie keiner Intensitätskonstanz der Lichtquelle bedarf. Die Ofentemperaturen wurden mittels eines Thermoelements mit einer Genauigkeit von $\pm 3^0$ C abgelesen.

Es wurden drei Gruppen von Meßreihen bei Anregung der Quecksilberdampffluoreszenz mit den Cd-Funkenlinien 2144 Å, 2573 Å, 2749 Å durchgeführt. Aus diesen Meßreihen kann man die Verdampfungswärme der Quecksilbermoleküle berechnen, wenn man die thermodynamische Gleichung $\lg_{10} p = \frac{\lambda_2}{2{,}3 \,.\, R \,.\, T} + \text{const}$ anwendet, wo λ_2, R und T die gesuchte Verdampfungswärme, die Gaskonstante und die absolute Temperatur bedeuten. Man kann den Partialdruck p der Quecksilbermoleküle gleich $\alpha \,.\, T$ setzen, wo α den Absorptionskoeffizient bedeutet**, und eine

* Vgl. auch Jabłoński und Pieńkowski, C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 9, 1925; Journ. de phys. **6**, 177, 1925.

** Vgl. Carrelli und Pringsheim, l. c.

Kurve zeichnen, die die Abhängigkeit von $\lg(\alpha . T)$ von $1/T$ darstellt. Da die Konstante und der absolute Faktor von α unbekannt sind, so ist die Lage der Kurve unbekannt, sie kann also parallel der Ordinatenachse verschoben werden.

Die drei für den Quecksilberdampf berechneten Kurven sind in Fig. 4 dargestellt. Ihr linearer Verlauf zeigt, daß die thermodynamische Gleichung anwendbar ist; aus der Neigung der Kurven kann man die Verdampfungswärme λ_2 berechnen, man bekommt drei Werte: 10,6; 11,2; 11,7 kcal/Mol. Diese drei Zahlen liegen nicht weit voneinander, so daß die mittlere Zahl 11,2 kcal/Mol nicht weit von der Wirklichkeit entfernt sein dürfte. Das wird durch die Tatsache bekräftigt, daß diese drei Zahlen durch die Messungen in drei weit voneinanderliegenden Bandenabsorptionsgebieten des Quecksilberdampfes bestimmt wurden. Wenn wir jetzt für die Verdampfungswärme der Quecksilberatome λ_1 etwa 14 kcal/Mol annehmen, so werden wir für die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls rund $Q = 2\lambda_1 - \lambda_2 = 17$ kcal/Mol bekommen. Da wir die Konstante in der Gleichung nicht kennen, so können wir die absolute Konzentration der Moleküle im Dampfe nicht bestimmen, man kann aber behaupten, daß die Zahl der Moleküle im Vergleich zu der Zahl der Atome bei Steigerung der Temperatur des gesättigten Quecksilberdampfes fallen muß, weil die Verdampfungswärme der Moleküle kleiner als die der Atome ist.

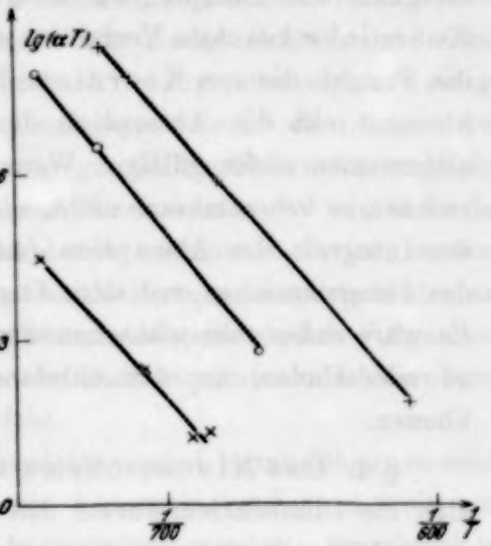


Fig. 4. Die Kurven entsprechen den erregenden Wellenlängen + 2144 Å. × 2573 Å. o 2749 Å.

Pringsheim und Terenin* haben die Abhängigkeit der sichtbaren Fluoreszenzintensität von der Temperatur im gesättigten Quecksilberdampf untersucht. Die von ihnen gewonnene Kurve ergibt für die Dissoziationswärme der Moleküle eine der Verdampfungswärme der Atome naheliegende Zahl. Es wurde aber vom Verfasser im gesättigten Dampf beobachtet. daß die Intensität der sichtbaren Bande ein wenig schneller als die der 3300 Å-Bande (vgl. § 2), der beiden Banden aber viel schneller

* l. c.

als der Steubingschen Bande (bei Zn-Funkenerregung) mit der Temperatur des Dampfes wächst. Die Aufnahmen wurden so gemacht, daß die Steubingsche Bande immer dieselbe Schwärzung hatte. Wahrscheinlich wächst also die Intensität der sichtbaren Bande auch etwas schneller als die Absorptionsfähigkeit des Dampfes; es ist daher verständlich, daß Pringsheim und Terenin einen etwas zu kleinen Zahlenwert bekommen mußten.

Es entsteht nun die Frage, wodurch eine so weit gehende Differenz zwischen den Resultaten des Verfassers und den Messungen von Koernicke verursacht ist. Die Versuche mit der Vernichtung der Fluoreszenzfähigkeit des Dampfes durch Überhitzung (§ 2) zeigen, daß das von Koernicke benutzte Verfahren nicht ganz einwandfrei sein kann. Auch die Formel, die von Koernicke benutzt wurde, um aus der Schwärzungskurve direkt die Absorption der 2540 Å-Bande zu berechnen*, ist im allgemeinen nicht gültig. Wenn man das Integral der Schwärzung berechnet, so bekommt man nicht, wie Koernicke annimmt, den Logarithmus des Integrals der Absorption (multipliziert mit einer Konstanten), weil das Integralzeichen mit dem Logarithmuszeichen nicht vertauschbar ist. Es wäre daher sehr wünschenswert, Koernickes Messungen noch einmal zu wiederholen, um den entstandenen Widerspruch gänzlich klären zu können.

§ 4. Das Niveauschema des Quecksilbermoleküls. Es wird also die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls rund 17 kcal/Mol; diese Zahl stimmt beinahe mit der vom Verfasser aus den Bandenseriengrenzen berechneten überein (I, § 4). Es bleibt jetzt zu beantworten, warum die in (I) berechneten Werte so weit von dieser Zahl abweichen. Die Rayleighsche $2\,^3P_0$-Absorptionsserie (3097—2614 Å) ergab für die Seriengrenze 9 kcal/Mol, was viel zu klein ist; es ist aber bekannt, daß die Frequenzdifferenzkurve immer nach unten konkav verläuft, und wenn man die Banden nicht bis in die Nähe der Seriengrenze verfolgen kann, so wird die Extrapolation für die Seriengrenze einen von den wahren zu kleineren Frequenzen verschobenen Wert ergeben. Da die Absorptionsserie von Rayleigh nur bis 2614 Å erforscht wurde und die Seriengrenze bei ungefähr 2300 Å liegen soll (nach der Dissoziationswärme 17 kcal/Mol berechnet), so war Rayleigh weit von ihr entfernt, und die große Unstimmigkeit der beiden Zahlenwerte kann nicht verwundern. Die zweite Absorptionsserie, die mit $2\,^3P_1$ vom Verfasser be-

* l. c. Formel (14), S. 229.

zeichnet wurde, wurde von Rayleigh viel näher bis zur Seriengrenze erforscht (die Bandengruppe liegt bei 2341—2297 Å; die wahre Seriengrenze bei 2215 Å), daher ergeben die Rechnungen die Dissoziationswärme viel genauer (von 13,6 bis 16,3 kcal/Mol).

Ganz anders verhalten sich die Dissoziationswärmen, die aus den Seriengrenzen der in der Steubingschen Bande (2350—2020 Å; $2\,^3P_2$ nach I, § 4) vom Verfasser in der Fluoreszenz untersuchten Struktur (I, § 2) berechnet wurden. Bei der Zn-Funkenerregung bekommt man die Seriengrenze bei 1995 Å, bei Al-Funkenerregung bei etwa 1950 Å, die daraus berechneten Dissoziationswärmen sind 17 und 20,5 kcal/Mol, also im zweiten Falle zu groß. Diese Unstimmigkeit könnte man als von der Unreinheit der Erregungsbedingungen herrührend deuten, da das erregende Funkenlicht nicht monochromatisch ist; es müssen daher einige voneinander unabhängige Serien sich überlagern. Es ist aber ein anderer Grund vorhanden, der diese Erscheinung gänzlich erklären kann: in der Fluoreszenz beobachtet man keine wahren Bandenserien (so wie es in der Absorption geschieht); die Banden sind nur scheinbare Serien, es sind Folgen von Banden, die nicht einem Oszillationsquantenzustand des angeregten oder normalen Moleküls angehören, vielmehr sind es Folgen von Banden, von denen jeder eine andere Oszillationsquantenzahl des oberen und auch des unteren Niveaus entspricht.

Wenn wir die Condonsche Intensitätsparabel heranziehen, so sehen wir, daß das unerregte Molekül durch Absorption auf zwei weit voneinander liegende Oszillationszustände gehoben werden kann (zwei getrennte Absorptionsgebiete). In der Fluoreszenz beobachten wir bei Erregung mit Funkenlicht (von 2100 bis 1990 Å) die Hebung auf das höhergelegene Absorptionsgebiet, welches wir mit der Oszillationsquantenzahl n_1 bezeichnen werden (das ist nicht eine, sondern eine ganze Gruppe naheliegender Quantenzahlen). Von da ab kann das Molekül nur zwei getrennte Bandengruppen ausstrahlen, die dem n_1-Zustand des durch $2\,^3P_2$ angeregten Moleküls als Anfangszustand angehören. Je kleiner n_1 ist, um so näher treten die ausgestrahlten Bandengruppen aneinander, ein Vorgang, der in der blaugrünen Fluoreszenzbande des Na_2-Moleküls seit langem bekannt ist*; die Zusammenstöße mit den Atomen führen aber die angeregten Moleküle auch teilweise in niedrigere Oszillationszustände

* Auf die Ähnlichkeit der Na_2-Fluoreszenzbande und der Steubingschen Bande hat schon Pringsheim (Fluoreszenz und Phosphoreszenz. 3. Aufl. 1928. S. 75—76) hingewiesen, die hier angegebene nach der Condonschen Auffassung ähnliche Deutung wurde von Loomis (Phys. Rev. **31**, 323, 1928) mitgeteilt.

über, und von jedem derselben werden wieder zwei Bandengruppen ausgestrahlt. Es werden also außer den Bandengruppen, die dem n_1-Zustand angehören, auch alle den Oszillationsquantenzahlen des angeregten Moleküls $n < n_1$ entsprechende in der Fluoreszenz vorhanden sein. Bei monochromatischer Erregung entstehen daher zwei scheinbare teilweise sich vielleicht überdeckende Bandenserien, eine kurz- und eine langwellige, die den zwei Ästen der Condonparabel entsprechen. Wie leicht zu bemerken ist, hat die kurzwellige Folge dieser Banden eine scheinbare Konvergenzgrenze, die gegen die wahre Grenze nach kurzen Wellenlängen verschoben erscheint*.

Wenn die Oszillationsbanden gänzlich in der Fluoreszenz ausgebildet wären, so müßte man erwarten, daß bei allen Erregungsarten die Steubingsche Bande dieselbe Struktur aufwiese, was mit den Erfahrungstatsachen im Widerspruch steht (I, § 2). Die einzelnen Fluoreszenzbanden sind aber nur Teile der Banden, die nahe der erregenden Spektrallinie liegen, weil bei den Zusammenstößen die Rotationsquantenzahlen nicht beträchtlich geändert werden (wahrscheinlich wird hauptsächlich nicht die Rotations-, sondern die Oszillationsquantenzahl beim Zusammenstoß geändert).

Die hier mitgeteilten Anschauungen können auch eine Deutung der von Wood und van der Lingen** und vom Verfasser (I, § 2) beobachteten Verschiebung des langwelligen Endes der Steubingschen $2\,^3P_2$ Fluoreszenzbande nach kurzen Wellenlängen ergeben, wenn die erregende Wellenlänge wächst. Wenn wir die anregende Wellenlänge größer wählen, so werden die höheren Oszillationszustände des angeregten Moleküls nicht vorhanden sein und es darf in der Fluoreszenz der kurzwelligste und der langwelligste Teil der Bande nicht vorkommen, es muß also eine Verengung der Fluoreszenzbande entstehen.

Die Condonparabel der $2\,^3P_2$-Quecksilbermolekülbandenserie muß eine nicht sehr kleine Öffnung besitzen, weil das höhere Absorptionsgebiet des normalen Moleküls teilweise in das kontinuierliche Absorptionsgebiet

---

* Diese Folgen haben keine Konvergenzgrenze, weil bei der Dissoziationsgrenze die Frequenzdifferenzen nicht Null werden müssen. Das so starke Hervortreten dieser Konvergenzverschiebung in dem betrachteten Falle ist mit der großen Öffnung der Condonparabel im Zusammenhang. Diese Erscheinung und das Zerfallen der Bandenfolge in zwei unabhängige Teile ist wahrscheinlich im Falle der Al-Funkenerregung zu beobachten, die Frequenzdifferenzkurve scheint in der Mitte unstetig zu sein (I, § 2, Fig. 5) und weist auf einen solchen Zerfall hin. Im Falle der Zn-Funkenerregung kommt das nicht zum Vorschein, weil hier drei Bandensysteme übereinander gelagert sind (erregende Wellenlängen 2102, 2064, 2026 Å).

** l. c.

übergreift. Wie wir weiter unten sehen werden, ist dies wahrscheinlich mit der teilweisen Metastabilität des Moleküls im $2\,^3P_2$-Zustand verbunden. Dagegen hat die Condonparabel der $2\,^3P_1$-Bandenserie eine kleinere Öffnung, weil ihr höheres Absorptionsgebiet in das kontinuierliche Gebiet nicht übergreift; in dem $2\,^3P_1$-Zustand hat das Molekül wahrscheinlich eine viel kürzere Lebensdauer, weil die $2\,^3P_1$-Bandenserie in Fluoreszenz niemals stärker in Erscheinung tritt, d. h. daß die Zusammenstöße während der Lebensdauer des angeregten $2\,^3P_1$-Moleküls viel zu selten sind, um das Molekül nach niedrigeren Oszillationszuständen überzuführen. Das in der Rayleighschen Bande angeregte Molekül wird also das Licht in demselben Bandengebiet oder eins von viel größerer Wellenlänge emittieren; es ist möglich, daß mit dieser Erscheinung die große Intensität der Bandenfluoreszenz im 2540—2900 Å-Gebiet bei Al-Funkenerregung teilweise verbunden ist (große Intensität der 2345 Å-Linie!).

Gegen die vom Verfasser gemachte Annahme, daß die 2540 Å-Bande das niedrigere Absorptionsgebiet der $2\,^3P_1$-Serie darstellen soll, wurde von Oldenberg* der Einwand erhoben, daß man nicht im stande ist, das Nichtvorhandensein der von 2540 Å nach kürzeren Wellenlängen liegenden Banden zu verstehen. Es werden aber in dem von Oldenberg besprochenen Gebiet bei höheren Drucken (des reinen Quecksilberdampfes oder mit Zusatzgasen)** Absorptionsbanden beobachtet. Diese Frage kann

---

* Lord Rayleigh, Nature **122**, 242, 1928.

** Die von Wood und Voss (l. c.) beobachtete Struktur gehört wahrscheinlich der $2\,^3P_0$-Bandenserie an. Wood (Phys. ZS. **10**, 466, 1909) hat bemerkt, daß alle Zusatzgase die 2540 Å-Absorptionsbande nach kurzen Wellenlängen hin stark verbreitern und daß im Falle des Luftzusatzes eine kurzwelligere Bande auftritt (analoge Beobachtungen siehe Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928). Es ist daher ganz unwahrscheinlich, was Oldenberg angenommen hat, daß die Verbreiterung der Banden von Verbindungen der Quecksilberatome mit den Atomen des Zusatzgases herrühren könnte. Auch ist es leicht verständlich, warum die Zusatzgase nötig sind, um bei kleinen Quecksilberdampfdrucken die Bandenfluoreszenz zu erregen: die Absorptionsbande 2540 Å muß nach kurzen Wellenlängen verbreitert sein, damit die Moleküle die Resonanzlinie absorbieren können, sonst werden nur die Atome angeregt. Die angeregten Atome können nicht in dem betrachteten Falle ihre Energie den Molekülen beim Stoß übermitteln, weil solche Stöße zu selten sind; ganz andere Verhältnisse werden wir im reinen Quecksilberdampf haben (I, § 4; etwas anderer Anschauung ist S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. **50**, 787, 1928). Die Fluoreszenz wird aber nur dann hervortreten, wenn das Zusatzgas nicht auslöschend wirkt (N_2 oder Edelgas nach Pringsheim und Terenin l. c., was mit den Beobachtungen von Oldenberg übereinstimmt). Auch ist die Existenz anderer Verbindungen der Quecksilberatome im Dampfe nicht ganz überzeugend. Winans (Phys. Rev. **32**, 427, 1928) beobachtet im Hg-Zn-Dampfgemisch eine Absorptionsbande, die der bekannten Absorptionsbande

man im allgemeinen noch nicht beantworten, bis wir die $2\,^3P_1$-Condonparabel nicht gut kennen und der Einfluß der Stöße auf die Intensitätsverteilung in den Absorptionsspektra nicht genau erforscht sein wird.

Wir gehen jetzt zur $2\,^3P_0$-Bandenserie über. Das ihr angehörende Absorptionsgebiet zieht sich bei höheren Drucken nach langen Wellen bis in die Nähe von 3200 Å; in diesem Gebiet (3125 Å) kann man auch die 3300 Å-Fluoreszenzbande erregen*. Daher ist es leicht möglich, daß die 3300 Å-Emissionsbande bei allen Fluoreszenzversuchen nur von den im $2\,^3P_0$-Gebiet angeregten Molekülen stammt, daß sie also die niedrigsten Oszillationsstufen der $2\,^3P_0$-Bandenserie darstellt; eine solche Annahme ist mit den Fluoreszenzintensitätsbeobachtungen nicht im Widerspruch (die Denkweise ist der in I, § 4 durchgeführten analog). Daß die Bandenstruktur in dieser Emissionsbande nicht hervortritt, ist wahrscheinlich durch zahlreiche Stöße während ihrer langen Lebensdauer verursacht. Da das $2\,^3P_0$-Molekül einen stark metastabilen Charakter hat, so sind die Absorptions- und Emissionswahrscheinlichkeiten klein. Man muß jetzt fragen, wo das zweite Absorptionsgebiet des normalen Moleküls und das zweite Emissionsgebiet des zu niedrigsten Oszillationsquanten angeregten $2\,^3P_0$-Moleküls liegen. Es drängt sich von selbst gleich eine Antwort auf die zweite Frage auf: das zweite Emissionsgebiet ist durch die 4850 Å-Bande gegeben; eine einfache Rechnung zeigt, daß es im kontinuierlichen Gebiet liegen muß, daß also dieser Übergang mit der Dissoziation des Moleküls in zwei normale Atome verbunden sein muß. Es muß also die Condonparabel des $2\,^3P_0$-Molekülzustandes stark entartet sein, d. h. eine ungeheuer große Öffnung haben und ihr Scheitelpunkt muß nach höheren Oszillationsquantenzahlen verschoben sein. Wenn dies zutrifft, so muß weiter das zweite Absorptionsgebiet des normalen Moleküls wahrscheinlich auch im kontinuierlichen Gebiet liegen, also von 2300 Å nach kurzen Wellenlängen hin.

Wir haben jetzt eine vollkommene Zuordnung der Absorptions- und Emissionsbanden des Quecksilberdampfes zu den Zuständen des Moleküls

---

des Hg-Dampfes (2050—1850 Å) ähnlich ist, und behauptet, daß diese Bande den Hg-Zn-Molekülen zugeschrieben werden muß. Es ist aber von ihm unberücksichtigt geblieben, daß in den zwei Fällen (die Temperatur des metallischen Zn höher und niedriger als des lichtabsorbierenden Dampfvolumens) die Dichte des Quecksilberdampfes, wegen der im zweiten Falle starken Absorption des Quecksilbers durch das metallische Zink stark geändert sein muß (die Zn-Atome können beim Stoß mit Quecksilbermolekülen angeregt werden). Einen ähnlichen Einfluß, d. h. also eine Vergrößerung der Dampfspannung des Thalliums durch die Veränderung der Oberflächenspannung, konnte die Zumischung des Quecksilbers bei den Destillationsversuchen von Waring (Phys. Rev. **32**, 435, 1928) spielen.

durchgeführt. Als Ergebnis dieser Betrachtungen kann man das wahrscheinliche Niveauschema des Quecksilbermoleküls angeben; die Fig. 5 ist ohne nähere Erläuterungen verständlich. Es ist ersichtlich, daß die Dissoziationswärmen der angeregten Moleküle größer als die des normalen sind*; sie sind etwa um 21, 0,15, 4 kcal/Mol für die drei $2\,^3P_{0,1,2}$-Zustände größer. Darum sind die Oszillationsquanten des angeregten Moleküls von denen des normalen größer (I, § 4). Aus dem Niveauschema kann man einige interessante Tatsachen ablesen: je größere Dissoziationswärme das Molekül im angeregten Zustand hat, um so langlebiger (also metastabiler) erscheint der Molekülzustand und die dazu gehörende Condonparabel hat eine stärkere Öffnung. Das letztere ist vom Standpunkt der Franck-Condonschen Theorie gerade zu erwarten: je größer die Änderung der Bindungsenergie der Atome im Molekül, um so mehr ändert sich die Oszillationsquantenzahl beim Elektronenübergang. Es leuchtet ein, daß nach der gefundenen Regel die 1850 Å-Bande dem kurzlebigen $2\,^1P_1$-Molekülzustand zugeschrieben werden muß; das zweite Absorptionsgebiet muß nach kürzeren Wellenlängen im nichtkontinuierlichen Gebiet liegen. Auf die Kurzlebigkeit des $2\,^1P_1$-Molekülzustandes weist die von Terenin** beobachtete Reemission der in dem 1850 Å-Gebiet liegenden einstrahlenden Spektrallinien hin.

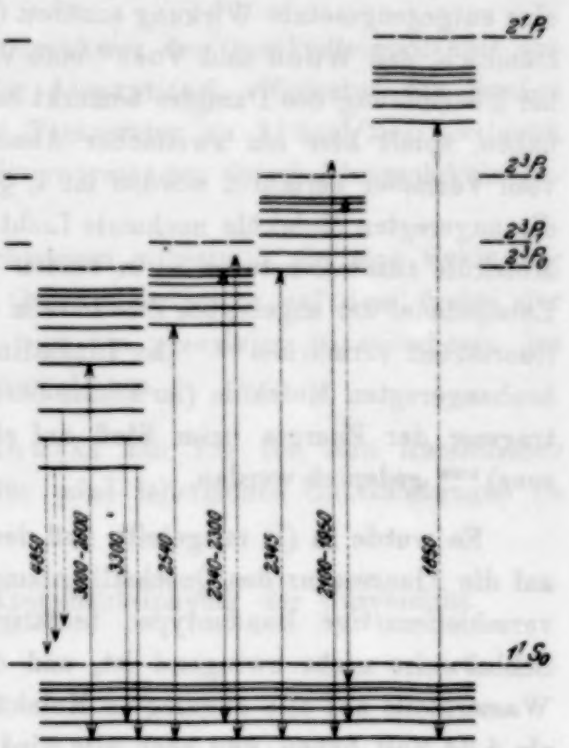


Fig. 5.

Es gibt eine Schwierigkeit der hier vorgeschlagenen Anschauungen, die noch nicht gelöst werden kann; sie ist mit dem Einfluß der Zusammenstöße auf das Hervortreten der 4850 Å-Bande verbunden. Diese Bande entsteht nicht bei spontanem Zerfall des angeregten Moleküls, sondern

* Dies haben schon für den Fall der $2\,^3P_0$-Bandenserie Mohler und Moore (Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 74, 1927) ausgesprochen.

** ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

beim Stoß zweiter Art mit einem Atom. Wie man aber im Falle der 2540 Å-Bande gesehen hat, verändern die Stöße die Intensitätsverteilung ganz beträchtlich; man kann daher versuchsweise annehmen (da der Einfluß der Stöße auf die kontinuierlichen Gebiete der Condonparabeln noch nicht erforscht ist), daß die kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten in dem kontinuierlichen Gebiet beträchtlich durch die Stöße mit relativ langsamen Atomen vergrößert werden.

Im allgemeinen verkürzen die Stöße die Lebensdauer der Moleküle in angeregten Zuständen; dagegen muß die Erhöhung der Temperatur eine entgegengesetzte Wirkung ausüben (vgl. § 2). Es ist somit leicht verständlich, daß Wood und Voss* eine Verstärkung der Linienfluoreszenz bei Überhitzung des Dampfes bemerkt haben. Wie diese Forscher gezeigt haben, spielt hier ein zweifacher Absorptionsakt eine Rolle (was auch vom Verfasser vermutet worden ist I, § 4). Es ist ganz gleichgültig, ob die angeregten Moleküle nochmals Licht absorbieren, oder zwei angeregte Moleküle zusammenstoßen — in beiden Fällen muß die Verlängerung der Lebensdauer der angeregten Zustände in der Mehrheit der Fälle die Linienfluoreszenz verstärken**. Die Linienfluoreszenz kann als ein Zerfall des hochangeregten Moleküls (im kontinuierlichen Gebiet) oder als eine Übertragung der Energie beim Stoß auf ein Atom (sensibilisierte Fluoreszenz)*** gedeutet werden.

Es wurde in (I) mitgeteilt, daß der Einfluß des Wasserstoffzusatzes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes die Bandeneinteilung in zwei verschiedenartige Bandentypen bestätigt. Es ist aber klar, daß diese Schlußweise nicht zwingend ist, und daß der vernichtende Einfluß des Wasserstoffs auf alle angeregten Molekülniveaus, die eine Energie größer als 4,34 Volt haben, und auch alle niedrigeren (die von ihnen beim Stoß entstehen) vom Standpunkt der hier mitgeteilten Anschauungen ganz verständlich ist.

---

* l. c.

** Nach § 2 können auch einige Fluoreszenzlinien geschwächt werden, es handelt sich um die Konzentrationsverteilung der angeregten Moleküle auf die einzelnen 2 P-Zustände. Zum Beispiel werden im Falle der Fig. 3 bei Überhitzung die Linien verstärkt, welche durch Absorption vom $2\,^3P_0$-Zustand entstehen, die vom $2\,^3P_2$-Zustand entstehenden werden dagegen geschwächt; im Falle der Fig. 2 wird es umgekehrt sein.

*** Was im Falle der Resonanzlinien des Quecksilberatoms vom Verfasser ausgesprochen wurde (I, § 4); eine ähnliche Vermutung hat auch Winans (l. c.) geäußert.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Fluoreszenzbanden von angeregten Molekülen emittiert werden, die durch Stoß mit einem Atom von einem energetisch höheren Molekülzustand herabgeführt werden. Die Effektivität der Stöße nimmt ab, wenn die relative kinetische Energie der am Stoße teilnehmenden Partner wächst.

2. Es wurde gezeigt, daß die beiden 3300- und 4850 Å-Fluoreszenzbanden einen gemeinsamen Molekülträger haben und daß wahrscheinlich die erste durch spontane Emission, die zweite aber beim Stoß zweiter Art ausgelöst wird.

3. Es wurde die Verdampfungswärme des Quecksilbermoleküls aus der relativen Veränderlichkeit der Absorptionskoeffizienten der Banden des gesättigten Dampfes mit der Temperatur zu 11 kcal/Mol bestimmt. Die daraus berechnete Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls beträgt ungefähr 17 kcal/Mol.

4. Es wurden einige Betrachtungen mitgeteilt, die eine Erklärung der Intensitätsverteilung in den Quecksilberbanden auf dem Boden der Condonschen Theorie erlauben und ein plausibles Niveauschema des Quecksilbermoleküls anzugeben ermöglichen.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski bin ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit und für seine lehrreichen Unterhaltungen zu bestem Dank verpflichtet.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

Kerreffekt und Molekülbau.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1929.)

Es wird auf die Bedeutung des Kerreffektes für Fragen des Molekülbaues hingewiesen, indem bekannte, für den Gaszustand gültige Formeln, die das elektrische Moment sowie die optische und elektrostatische Anisotropie enthalten, unter dem Gesichtspunkte ihrer praktischen Anwendung bei der Bestimmung dieser Größen mit Formeln der molekularen Lichtzerstreuung zusammengestellt und diskutiert werden. Auf die Zerlegung der Kerrkonstanten in das Anisotropie- und Dipolglied mittels Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes wird hingewiesen. Zur Bestätigung der theoretischen Beziehungen wird das vorhandene Beobachtungsmaterial diskutiert und für die Moleküle HCl, SO_2 und NH_3 die Größe der optischen Polarisierbarkeit für alle drei Achsen berechnet.

Einleitung: Bestimmungen des Dipolmoments mit Hilfe der Debyeschen Theorie und Messungen des Depolarisationsgrades des an Gasen und Dämpfen zerstreuten Lichtes gehören heute bei der Bestimmung von Molekülstrukturen zu den unerläßlichen Hilfsmitteln; doch ist bisher eine dritte Methode, die allein schon in vielen Fällen dasselbe zu leisten und in Kombination mit den beiden obengenannten Methoden weitere Aufschlüsse über die Lage des elektrischen Moments und der Achsen der größten optischen und elektrostatischen Polarisierbarkeit, sowie über die Größe der Polarisierbarkeit in den verschiedenen Richtungen eines Moleküls zu geben vermag, fast gar nicht beachtet oder benutzt worden. Es ist dies die eingehende Messung und Diskussion des Kerreffektes auf Grund der Langevin*-Born**-Gansschen*** Orientierungstheorie.

Das erste Beispiel findet sich in einer Arbeit von Gans****, der zunächst eine Beziehung zwischen der Kerrkonstanten und dem Deplarisationsgrade des zerstreuten Lichtes ableitete und als praktisches Beispiel aus der Kerrkonstanten der Kohlensäure ihre optische Anisotropie berechnete. Die Ganssche Beziehung ist dann später von Raman und Krishnan †, die auch polare Moleküle behandelt haben, sowie vom Verfasser †† an verschiedenen dipolfreien Gasen geprüft und bestätigt

---

* P. Langevin, Le Radium **7**, 249, 1910.

** M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.

*** R. Gans, ebenda **64**, 481, 1921.

**** R. Gans, ebenda **65**, 111, 1921.

† C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 713, 1927.

†† Die hier mitgeteilten Überlegungen, die mich zu einer umfangreichen experimentellen Untersuchung des Kerreffektes veranlaßt haben, liegen schon meist

worden. Ferner gibt es noch eine nach rein phänomenologischen Methoden der Maxwellschen Theorie ebenfalls von Gans* abgeleitete und verschiedentlich gut bestätigte Beziehung zwischen der Depolarisation und der Kerrkonstanten einer Flüssigkeit, die naturgemäß individuelle Molekülkonstanten nicht enthält und daher für unsere Zwecke so lange nicht in Frage kommt, bis eine befriedigende molekulartheoretische Darstellung des Tyndallphänomens bzw. des Kerreffektes in Flüssigkeiten vorliegt.

I. Allgemeiner Teil.

1. Theorie des Kerreffektes. Das Zustandekommen einer Doppelbrechung im elektrischen Felde erklärt die Theorie damit, daß Moleküle, deren Polarisierbarkeit in verschiedenen Richtungen innerhalb des Moleküls nicht gleich ist, oder daß Moleküle, die ein elektrisches Moment besitzen, Lagen kleinster potentieller Energie annehmen, d. h. sich in die Feldrichtung einzustellen suchen. Damit wird das ursprünglich isotrope Medium anisotrop, d. h. doppelbrechend. Der Einfluß der Anisotropie der Polarisierbarkeit des einzelnen Moleküls ist von Langevin, der Einfluß permanenter Momente vor allem von Born und Gans behandelt worden. Wir benutzen für die eingehende Diskussion die Debyesche** Darstellung.

$$\frac{n_p - n_s}{n_0} = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{2 \cdot n_0} \cdot \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{\gamma_0} \cdot \frac{E^2}{2} \cdot \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 = K_e \cdot E^2; \quad (1)$$

dabei ist

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 \cdot k \cdot T} \cdot [(a_1 - a_2)(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)(b_3 - b_1)], \quad (2)$$

$$\Theta_2 = \frac{1}{45 \cdot k^2 \cdot T^2} [(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2) \cdot (b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_3 - b_1)]. \quad (3)$$

Dabei bedeuten n_p und n_s die Brechungsindizes für Licht, dessen elektrischer Vektor $\parallel$ bzw. $\perp$ zum elektrischen Felde schwingt, n_0 den Brechungsindizes im feldfreien Medium, E die elektrische Feldstärke in CGS-Einheiten, γ_0 das vom Felde 1 im Molekül induzierte mittlere

---

$1^1/_2$ Jahre zurück und sollten ursprünglich in einem ganz anderen Rahmen publiziert werden. Die Arbeit von Raman und Krishnan war mir aus äußeren Gründen damals noch nicht bekannt.

* R. Gans, ZS. f. Phys. **17**, 353, 1923.

** P. Debye, Handb. d. Rad. **6**, 768, 1925.

elektrische Moment oder die mittlere Polarisierbarkeit, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur; a_n und b_n sind die elektrostatischen bzw. optischen Polarisierbarkeiten in drei im Molekül aufeinander senkrechten, beliebig wählbaren Richtungen, μ_n die Komponenten des elektrischen Moments in diesen Richtungen. Da bei der Ableitung vorausgesetzt wird, daß die Moleküle sich nicht gegenseitig beeinflussen und daß das am Molekül eingreifende Feld F sich durch

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P = E \cdot \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)$$

darstellen läßt, ist die Formel (1) nur für Gase und Dämpfe gültig, so daß wir uns zunächst auf den Gaszustand beschränken wollen und dann die Formel wie folgt schreiben können:

$$K_e = \frac{n_p - n_s}{n_0} \cdot \frac{1}{E^2} = \frac{3}{4} \cdot (n_0^2 - 1) \cdot \frac{\Theta + \Theta_2}{\gamma_0} \tag{4}$$

und in Verbindung mit $\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\gamma_0$, wo N die Zahl der Moleküle pro cm bedeutet, folgt

$$K_e = 3\pi . N . (\Theta_1 + \Theta_2) = K_{e_1} + K_{e_2}, \tag{5}$$

wenn wir $K_{e_1} = 3\pi N\Theta_1$ und $K_{e_2} = 3\pi N\Theta_2$ setzen.

Häufig wird die Kerrkonstante anders definiert, indem man setzt:

$$n_p - n_s = B . \lambda . E^2,$$

unter λ die Wellenlänge des benutzten Lichtes im Vakuum verstanden. Als Beziehung zwischen beiden Konstanten folgt dann:

$$K_e = \frac{B . \lambda_0}{n_0} = B . \lambda_0, \tag{6}$$

λ_0 die Wellenlänge des Lichtes im feldfreien Medium, oder

$$B = \frac{3\pi \cdot N}{\lambda_0} (\Theta_1 + \Theta_2). \tag{7}$$

Es gehen in den Kerreffekt also zwei Glieder ein, eines von der Asymmetrie in der optischen und elektrostatischen Polarisierbarkeit herrührend, und ein zweites, in das neben der optischen Asymmetrie noch die festen elektrischen Momente eingehen.

2. Das Anisotropieglied. Betrachten wir zunächst nur dipolfreie Gase, bei denen also $\Theta_2 = 0$ wird, so läßt sich Θ_1 direkt aus der Messung der Kerrkonstanten entnehmen. Da es aber auch bei von 0 verschiedenem Θ_2 möglich ist, Θ_1 aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der Kerrkonstanten zu bestimmen, wie gleich nachher gezeigt

werden soll, gestattet der Kerreffekt also, auch bei Dipolmolekülen direkt die Anisotropie der Polarisierbarkeit eines Moleküls zu messen, stellt also neben der bisher ausschließlich üblichen Methode der Depolarisationsmessung bei der Lichtzerstreuung eine weitere und oft genauere Methode dar. Da ferner für die Kerrkonstante die Summe der Produkte aus der optischen und elektrostatischen Anisotropie maßgebend ist, bei der Lichtzerstreuung aber nur die optische eine Rolle spielt, wird es bei ausreichender Meßgenauigkeit möglich sein, besonders bei Molekülen mit einer Symmetrieachse, die Anisotropie der optischen und elektrostatischen Polarisierbarkeit getrennt zu bestimmen. Daraus läßt sich weiterhin auf die Richtung und Stärke der ultraroten Eigenschwingungen schließen, sowie auf deren Beitrag zur Molekularrefraktion, d. h. auf die Größe der Atompolarisation in den einzelnen Richtungen. Selbstverständlich läßt sich Θ_1 auch umgekehrt aus den Messungen bei der Lichtzerstreuung und zwar in folgender Weise abschätzen: Da wir nach dem Vorgange von Gans* in erster Näherung

$$\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2} = \frac{a_3}{b_3} = \frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1} = \frac{n_\infty - 1}{n - 1}$$

(n_∞ der Brechungsindex für unendlich lange Wellen, also einschließlich des Beitrages der ultraroten Eigenschwingungen) oder bei dipolfreien Molekülen $= \dfrac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1}$ setzen dürfen, erhalten wir

$$\Theta_1 = \frac{1}{45 \cdot k \cdot T} \cdot \frac{n_\infty - 1}{n - 1} \cdot [(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2]. \quad (8)$$

Ferner entnehmen wir der Theorie der Lichtzerstreuung die Beziehung**

$$\left.\begin{aligned} \frac{10 \cdot \Delta}{6 - 7 \cdot \Delta} &= \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{[b_1 + b_2 + b_3]^2} \\ \text{oder} \quad &= \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot N^2}{9} \cdot \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + b_3 - b_1)^2}{(n - 1)^2} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

(der Depolarisationsgrad $\Delta = \dfrac{J_p}{J_s}$ = dem Intensitätsverhältnis des $\parallel$ und $\perp$ zum einfallenden Strahle schwingenden Streulichtes) und erhalten damit

$$\Theta_1 = \frac{1}{2 \cdot kT} \cdot \frac{(n_\infty - 1)(n - 1)}{\pi^2 \cdot N^2} \cdot \frac{\Delta}{6 - 7\Delta} \quad (10)$$

* R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 115, 1921.
** Vgl. Debye, Handb. d. Rad. **6**, 786, 1925.

oder
$$\left.\begin{aligned} K_{\varepsilon_1} = 3\pi N \Theta_1 &= \frac{3}{2.kT}\,\frac{(n_\infty - 1)(n-1)}{\pi . N}\cdot\frac{\Delta}{6-7\Delta} \\ &= 4{,}72 . 10^{-7}(n_\infty - 1)(n-1)\cdot\frac{\Delta}{6-7\Delta}; \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

gültig bei idealen Gasen für $p = 760$ mm und beliebige Temperatur; n_∞ oder n die Brechungsindizes bei der betreffenden Temperatur.

3. Das Dipolglied. Besitzt das Molekül ein elektrisches Moment normaler Größe und dabei eine nicht zu große optische Anisotropie, so kann Θ_1 gegen Θ_2 vernachlässigt werden. In allen anderen Fällen ist die Trennung von Θ_1 und Θ_2 erst dann möglich, wenn man Θ_1 aus dem gemessenen Depolarisationsgrade berechnet oder die Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes heranzieht. Ein Blick auf die Formeln (2) und (3) zeigt, daß Θ_1 umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, Θ_2 umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur verläuft. Gelingt es also, die Temperaturabhängigkeit des Kerreffektes zu messen, so kann man aus der Summe von Θ_1 und Θ_2 bei zwei verschiedenen Temperaturen das Anisotropie- und das Dipolglied einzeln berechnen.

Aus dem bekannten Θ_2 läßt sich dann ferner, indem man die optische Anisotropie entweder aus Θ_1 oder aus Messungen des Depolarisationsgrades herleitet, bei Molekülen mit einer Symmetrieachse direkt das elektrische Moment bestimmen, so daß man aus der Kerrkonstanten allein Anisotropie und elektrisches Moment ableiten kann. Bei bekanntem μ kann man natürlich auch umgekehrt aus Θ_2 die optische Anisotropie bestimmen, und zwar genauer, als das heute mittels Depolarisationsmessungen, besonders bei kleinem Δ möglich ist.

Mißt man die Temperaturabhängigkeit bei bekannten Molekülen, wie HCl oder bei CH_3Cl, wo wir das reine Anisotropieglied vernachlässigen dürfen, so kann man die Born-Ganssche Theorie direkt experimentell prüfen, wenn auch fast sicher zu erwarten ist, daß diese für den Gaszustand zutrifft.

4. Vorzeichen des Kerreffektes. Bekanntlich ändert die Kerrkonstante von Substanz zu Substanz nicht nur ganz erheblich ihren absoluten Betrag, sondern auch das Vorzeichen. Das Θ_1-Glied ist notwendig positiv, es sei denn, daß in einem Molekül die Achsen der maximalen elektrostatischen und optischen Polarisierbarkeit nicht zusammenfallen, was in den seltensten Fällen zutreffen wird*. Das negative

* Ein derartiges Beispiel ist nach R. Gans, ZS. f. Phys. 9, 81, 1922, das alte Bohr-Debyesche Modell des Wasserstoffmoleküls.

Vorzeichen kann also seine Ursache nur im Dipolglied Θ_2 haben, d. h. nur bei Vorhandensein eines elektrischen Momentes auftreten, was durch das gesamte Beobachtungsmaterial, auch an Flüssigkeiten bestätigt wird. Negativ kann aber Θ_2 nur dann werden, wenn die Richtung des elektrischen Momentes nicht mit der Richtung der maximalen Polarisierbarkeit zusammenfällt, sondern auf dieser Richtung senkrecht (wenigstens genähert) steht. Da aber nach häufig bestätigter Erfahrung die Richtung der größten Polarisierbarkeit im allgemeinen mit der größten geometrischen Ausdehnung des Moleküls zusammenfällt, hat man damit sehr oft die Möglichkeit, die Lage des Momentvektors sicher anzugeben oder umgekehrt aus der bekannten Richtung des Momentes die der größten Polarisierbarkeit zu bestimmen. Ein kleines negatives Θ_2-Glied kann allerdings durch das positive Θ_1-Glied verborgen werden. Doch auch da wird man durch Subtraktion des aus der Lichtzerstreuung berechenbaren Θ_1-Gliedes oder durch Messung der Temperaturabhängigkeit das Vorzeichen von Θ_2 bestimmen können.

Einfach übersehen läßt sich der Fall, daß das Molekül eine Symmetrieachse hinsichtlich der Polarisierbarkeit besitzt, d. h. daß etwa $b_2 = b_3$ und $a_2 = a_3$ wird. Dann vereinfacht sich Formel (3) zu

$$\left.\begin{aligned} \Theta_2 &= \frac{1}{45 \cdot k^2 \cdot T^2}\left[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_2 - b_1)\right] \\ &= \frac{1}{45 \cdot k^2 \cdot T^2}\left[2\mu_1^2 - \mu_2^2 - \mu_3^2\right](b_1 - b_2); \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

oder

$$\Theta_2 \cdot 45 \cdot k^2 T^2 = \left\{\begin{aligned} &+ 2\mu^2 (b_1 - b_2) \text{ für } \mu = \mu_1 \text{ und } \mu_2 = \mu_3 = 0 \\ &- \mu^2 (b_1 - b_2) \quad \text{„ } \mu = \mu_2 \text{ „ } \mu_1 = \mu_3 = 0 \\ &- \mu^2 (b_1 - b_2) \quad \text{„ } \mu = \mu_3 \text{ „ } \mu_1 = \mu_2 = 0 \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

d. h. die Kerrkonstante ist positiv, wenn das Moment in die Richtung der größten Polarisierbarkeit fällt, negativ, wenn es auf dieser Richtung senkrecht steht.

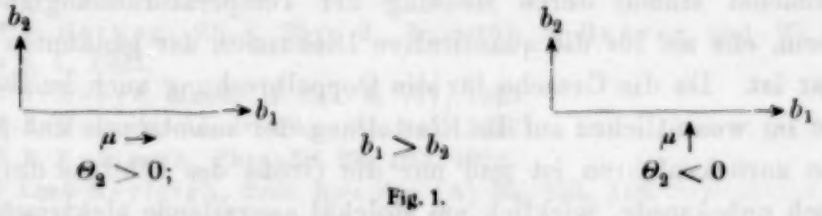


Fig. 1.

Dieser Schluß auf die Richtung des Momentvektors ist auch dann eindeutig möglich, wenn das Molekül gewinkelt ist, solange nur genähert $b_2 = b_3$ gesetzt werden darf, Beispiel das Äthermolekül. Überhaupt

werden wir bei einem gewinkelten Molekül mit einem *O*- oder *S*-Atom an der Spitze immer eine negative Kerrkonstante erwarten dürfen. Der Fall, daß der Dipol eine Zwischenlage einnimmt, soll zunächst ausgeschlossen werden, da dann die Symmetrie des Moleküls wohl so stark gestört wird, daß sich allgemeine brauchbare Formeln, in die die Winkel eingehen, nicht angeben lassen. Bei einer solchen Zwischenlage ist es auch möglich, daß Θ_2 selbst sehr klein oder 0 wird. Wie sich auch bei Molekülen ohne Symmetrieachse Lage des Moments, der maximalen Polarisierbarkeit sowie die Größen b_1, b_2 und b_3 bestimmen lassen, wird im zweiten Teile für SO_2 und NH_3 gezeigt werden.

Aus der verschiedenen Temperaturabhängigkeit von Θ_1 und Θ_2 folgt auch, daß ein und derselbe Stoff bei verschiedenen Temperaturen verschiedenes Vorzeichen haben kann. So hat z. B. die Kerrkonstante des flüssigen Äthylalkohols bei Zimmertemperatur fast den Wert 0, d. h. es kompensieren sich das positive Θ_1- und das negative Θ_2-Glied. Mit wachsender Temperatur muß die Kerrkonstante positiv und allmählich größer werden. Dasselbe wird bei den höheren Alkoholen, wenn auch im geringeren Maße, der Fall sein.

5. Flüssiger Zustand. Gehen wir zur dichten Molekülpackung, d. h. zum flüssigen Zustand über, so zeigt sich leider, daß die bisherigen Theorien des Kerreffektes zu einer quantitativen Behandlung ebenso versagen, wie etwa die Theorien der dielektrischen Polarisation oder der Lichtzerstreuung.

Wir müssen uns also vorläufig mit der Diskussion der an dampfförmigen Stoffen gewonnenen Resultate begnügen. Da Messungen im flüssigen Zustande natürlich ungleich leichter durchzuführen sind und außerdem viel mehr Stoffe untersucht werden können, wird eine Theorie des Kerreffektes für den flüssigen Zustand ein ausgezeichnetes Hilfsmittel bei der Untersuchung von Molekülstrukturen darstellen. Jede neue Theorie wird zunächst einmal durch Messung der Temperaturabhängigkeit zu prüfen sein, ehe sie für die quantitative Diskussion der genannten Frage brauchbar ist. Da die Ursache für die Doppelbrechung auch im flüssigen Zustande im wesentlichen auf die Einstellung der anisotropen und polaren Moleküle zurückzuführen ist und nur die Größe des Effektes durch das heute noch unbekannte, wirklich am Molekül angreifende elektrische Feld sowie durch Assoziationserscheinungen geändert wird, wird man auch im flüssigen Zustande in geeigneten Fällen schon jetzt das Vorhandensein und die Lage eines elektrischen Momentes erschließen können.

6. Herwegeffekt. Es würde reizen, besonders auch beim Studium von Assoziationserscheinungen, den Kerreffekt mit der vor allem von Herweg* nachgewiesenen Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von einem überlagerten, hohen statischen Felde — es sei gestattet, diesen Effekt kurz als Herwegeffekt zu bezeichnen — zu kombinieren, da beim Herwegeffekt neben dem hier naturgemäß nur die elektrostatische Anisotropie enthaltenden Θ_1- und Θ_2-Gliede des Kerreffektes noch ein Glied mit μ^4 eingeht**. Leider ist der Herwegeffekt im Dampfzustande unmeßbar klein und im flüssigen versagt vorläufig die Theorie***, wenn auch bei Äther und einigen anderen wenig assoziierenden Stoffen qualitative Übereinstimmung**** mit der Erfahrung besteht.

II. Beispiele.

1. Beobachtungsmaterial. Soweit dies bereits jetzt möglich ist, sollen im zweiten Teile die besprochenen Beziehungen an der Erfahrung geprüft und auf einige Moleküle praktisch angewandt werden. Zu diesem Zwecke ist in Tabelle 1 für eine Reihe von Substanzen die aus dem beobachteten Depolarisationsgrade berechnete Kerrkonstante $K_{e_{\text{ber.}}}$ der beobachteten $K_{e_{\text{beob.}}}$ gegenübergestellt. In der fünften Spalte sind für Moleküle mit einer Symmetrieachse die aus Δ berechnete absolute Anisotropie und in der sechsten die dreifache mittlere Polarisierbarkeit $3\gamma = \frac{3.(n^2-1)}{4\pi N} = b_1 + b_2 + b_3$ eingetragen. Endlich steht in der siebenten Spalte der Ausdruck $\frac{b_1 - b_2}{3\gamma}$, der mit steigender Symmetrie der Elektronenwolke gegen 0 geht und daher ebenso wie Δ ein Maß dieses Symmetriegrades darstellt. Die Werte von Δ sind den Arbeiten von Rayleigh †, Gans ††, Cabannes †††, Rao †††† und anderen entnommen, die mit einem $\times$ versehenen sind Mittelwerte aus oft sehr ver-

---

* S. Herweg, ZS. f. Phys. **3**, 36, 1920; S. Herweg und W. Pötzsch, ebenda **8**, 1, 1922.

** P. Debye, Handb. d. Rad. **6**, 777, 1925.

*** J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 841, 1927.

**** F. Kautzsch, Phys. ZS. **29**, 105, 1928.

† Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **95**, 155, 118.

†† R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 97, 1921.

††† J. Cabannes und S. Granier, C. R. **182**, 885, 1926, ferner J. Cabannes et Lepape, C. R. **179**, 325, 1929.

†††† R. Rao, Ind. Journ. of Phys. **21**, 81, 1927; siehe auch R. Gans, Handb. d. Exp. Phys. **19**, 387, 1928.

Tabelle 1.

	Δ	$\mu \cdot 10^{18}$	$K_{e_1} \cdot 10^{13}$ ber.	$K_e \cdot 10^{13}$ beob.	$(b_1 - b_2) \cdot 10^{25}$	$3\gamma \cdot 10^{25} = b_1 + b_2 + b_3$	$\frac{b_1 - b_2}{3\gamma}$
N_2O . .	$0{,}13_5$ ×	0?	3,2	3,08	32,7	91	0,36
CO_2 . .	0,08×	0	1,36	1,41	21,7	80,5	0,27
Cl_2 . .	0,044	—	2,0	2,2	29,0	140	0,207
N_2 . . .	0,035×	—	0,22		9,2	53,1	0,173
O_2 . . .	0,066	—	0,36		11,6	48,5	0,23
H_2 . . .	0,025	—	$0{,}03_4$		3,5	24,8	0,142
He . . .	0,065	—	0,007	unmeßbar klein	1,5	6,2	0,242
Ne . . .	0,01	—	$0{,}003_7$		1,1	12,3	0,089
Ar . . .	0,006	—	0,031		3,6	50,5	0,072
Kr . . .	$0{,}005_5$	—	0,07		5,2	77	0,0675
X . . .	$0{,}005_5$	—	0,19		8,5	126	0,0675
CH_4 . .	0,015	—	$0{,}2_1$		9,0	80	0,112
CCl_4 . .	$0{,}007_7$	—	1,5	—	25,4	316	0,080
C_5H_{12} .	0,012	—	2,5	—	29,7	304	0,097
CS_2 . .	0,12	—	21,4	—	87,3	262	0,333
C_2N_2 . .	0,12	?	7,2	4,3	50,7	152	0,334
CO . .	0,032	0,1	0,26	—	9,7	59,8	0,164
HCl . .	$0{,}008_3$ ×	$1{,}03_4$	0,19 *	5,75	7,7 *	79,5	0,0968
NH_3 . .	0,01	1,44	$0{,}10_4$	3,48	—	67,8	—
SO_2 . .	0,041	1,61	1,75	— 9,85	—	118,7	—

schiedenen Beobachtungen. Die meisten Werte für $K_{e_{\text{beob.}}}$ entstammen den mehr orientierenden relativen Messungen von Hansen**, die durch Vergleich mit dem von Szivessy***, der SO_2, CO_2 und NH_3 gemessen hat, mitgeteilten Absolutwert von SO_2 umgerechnet worden sind. Da die meisten Messungen keine sehr große Genauigkeit beanspruchen können, ist immer wie mit idealen Gasen gerechnet und ebenso die ganz geringe Abhängigkeit der optischen Anisotropie $b_1 - b_2$ von der Wellenlänge zwischen 450 und 550 mμ vernachlässigt worden.

Für dipolfreie Stoffe, $\mu = 0$, muß $K_{e_{1_{\text{ber.}}}} = K_{e_{\text{beob.}}}$ werden, was auch innerhalb der Meßgenauigkeit der Fall ist. Ferner sehen wir, daß K_{e_1} selbst bei den einzelnen Substanzen Schwankungen von mehr als 1 : 200 aufweist und daß eine große Kerrkonstante durchaus nicht an das Vorhandensein eines großen elektrischen Momentes gebunden ist (vgl. z. B. CS_2 mit NH_3 oder SO_2). Da für den Kerreffekt nicht die Unsymmetrie des Moleküls, gemessen durch Δ oder $\frac{b_1 - b_2}{3\gamma}$, sondern die

* Aus den Kerrkonstanten berechnet.
** D. E. Hansen, Diss. Karlsruhe 1912.
*** G. Szivessy, ZS. f. Phys. **26**, 323, 1924.

absolute Asymmetrie maßgebend ist, hat z. B. das hochsymmetrische CCl_4 ein weit größeres K_e als das stark anisotrope O_2 oder He.

2. HCl. Bekannt sind das elektrische Moment* $\mu = 1{,}034 \cdot 10^{-18}$ sowie $n_\infty^2 - 1 = 0{,}00104$, für den Depolarisationsgrad finden sich die Werte $\Delta = 0{,}0066$ bzw. 0,01** und die von Hansen*** gemessene Kerrkonstante $K_e = 5{,}75 \cdot 10^{-15}$. Da von diesen Größen die des elektrischen Moments als die gesichertste anzusehen ist, wollen wir aus μ und K_e die optische Anisotropie bestimmen. Natürlich ließe sich auch umgekehrt aus Δ und K_e das elektrische Moment berechnen, doch dürfte eine solche μ-Bestimmung infolge der Schwierigkeiten bei der Messung von kleinen Depolarisationsgraden keine zuverlässigen Werte verbürgen. Fallen a_1 und b_1 in die Richtung der Verbindungslinie des H- und Cl-Atoms, so wird aus Symmetriegründen $a_2 = a_3$; $b_2 = b_3$, sowie $\mu = \mu_1$; $\mu_2 = \mu_3 = 0$. Da K_{e_1} nur wenige Prozente von K_e ausmacht, berechnen wir zunächst aus $\Delta = 0{,}0066$ genähert mittels Formel (11) K_{e_1} zu $0{,}108 \cdot 10^{-15}$, so daß $K_{e_2} = 5{,}64 \cdot 10^{-15}$ oder $\Theta_2 = 2{,}35 \cdot 10^{-35}$ wird. Aus dem positiven Θ_2 folgt dann, daß die Achse der größten Polarisierbarkeit, wie von vornherein zu erwarten, in die Längsrichtung des Moleküls fällt. Nach Formel (13) berechnet sich dann die optische Anisotropie $b_1 - b_2$ zunächst zu $7{,}8 \cdot 10^{-25}$. Für K_{e_1} finden wir mittels der Beziehung

$$K_{e_1} = \frac{3\pi N}{45 \cdot kT}\left[2\,(b_1 - b_2)^2 \cdot \frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1}\right]$$

den genaueren Wert $K_{e_1} = 0{,}188 \cdot 10^{-15}$ und erhalten dann genau $K_{e_2} = 5{,}57 \cdot 10^{-15}$ und $\Theta_2 = 2{,}32 \cdot 10^{-35}$ oder $b_1 - b_2 = 7{,}7 \cdot 10^{-25}$. Für Δ würde sich daraus 0,0125 ergeben.

3. SO_2. Bekannt sind das elektrische Moment $\mu = 1{,}61 \cdot 10^{-18}$ sowie $n_\infty^2 - 1$**** $= 0{,}00145$, der Depolarisationsgrad † $\Delta = 0{,}049$ und die Kerrkonstante †† $K_e = -\,9{,}87 \cdot 10^{-15}$ für $t = 17{,}5^0$. K_{e_1} berechnet sich nach Formel (11) zu $1{,}75 \cdot 10^{-15}$; damit wird $K_{e_2} = -\,11{,}6 \cdot 10^{-15}$ und $\Theta_2 = -\,4{,}83 \cdot 10^{-35}$. Die Achsen legen wir so (siehe Fig. 2), daß $\mu = \mu_3$; $\mu_1 = \mu_2 = 0$ wird und daß b_2 zur Ebene OSO $\perp$ steht.

---

* C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.

** Raman und Rao, Ind. Journ. of Phys. **2**, 61, 1927; sowie Ramanathan und Srinivasan, Phil. Mag. **3**, 491, 1922.

*** D. Hansen, l. c.

**** C. T. Zahn, l. c.

† C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 713, 1927.

†† G. Szivessy, l. c.

Es wird dann

$$\Theta_2 = \frac{\mu^2}{45 \cdot k^2 \cdot T^2} [2 b_3 - b_2 - b_1] = -4{,}83 \cdot 10^{-35}$$

oder

$$\text{I.} \qquad 2 b_3 - b_2 - b_1 = -13{,}3 \cdot 10^{-25}.$$

Dazu kommt als zweite Gleichung die aus der Molekularrefraktion gewonnene

$$\text{II.} \qquad b_3 + b_2 + b_1 = 118{,}7 \cdot 10^{-25}$$

und mittels Formel (9) als dritte

$$\text{III.} \quad (b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2 = 1220 \cdot 10^{-50}.$$

Aus den drei Gleichungen erhalten wir dann folgende zwei Lösungen:

$$1.\ \left.\begin{aligned} b_1 &= 55{,}5_5 \\ b_2 &= 28{,}0 \\ b_3 &= 35{,}1_8 \end{aligned}\right\} \cdot 10^{-25} \qquad 2.\ \left.\begin{aligned} b_1 &= 28{,}0 \\ b_2 &= 55{,}5_5 \\ b_3 &= 35{,}1_8 \end{aligned}\right\} \cdot 10^{-25}.$$

Wir finden also, daß sich die Polarisierbarkeit in der Richtung des elektrischen Momentes eindeutig zu $b_3 = 35{,}1 \cdot 10^{-25}$ ergibt, während für die zwei anderen Richtungen zwar nur ein Wertepaar auftritt, seine Zuordnung zu b_1 und b_2 aber auf zweierlei Arten möglich ist. Im Falle des SO_2 läßt sich aber diese Zweideutigkeit beheben. Man sieht nämlich* durch eine einfache Rechnung leicht ein, daß die von einem elektrischen Felde in den drei Atomen induzierten Momente, falls sie in die Richtung der größten Ausdehnung, d. h. in die Richtung 1 fallen, sich gegenseitig erheblich verstärken, sich in Richtung 3 schon weniger vergrößern, ja bei sehr stumpfen Winkeln sich bereits schwächen, dagegen sich in Richtung 2 sehr stark schwächen. Daraus folgt, daß $b_1 > b_3 > b_2$ ist, oder daß Lösung 1 als die richtige anzusehen ist.

Fig. 2.

4. NH_3. Bekannt sind das elektrische Moment** $\mu = 1{,}44 \cdot 10^{-18}$, der Depolarisationsgrad*** $\Delta = 0{,}01$ und aus den sehr genauen Messungen von Szivessy**** die Kerrkonstante $K_e = 3{,}48 \cdot 10^{-15}$ für $t = 17{,}5^0$, das Ammoniakmolekül stellt man sich als dreiseitige Pyramide† mit einem von den drei H-Atomen gebildeten gleichseitigen Dreieck als Basis und dem N-Atom an der Spitze vor. Das elektrische Moment fällt in

* Vgl. z. B. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **105**, 370, 1924.
** C. T. Zahn, l. c.
*** R. Gans, l. c.
**** G. Szivessy, l. c.
† F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925.

die Richtung der Höhe ($\mu = \mu_3$; $\mu_1 = \mu_2 = 0$), die wir zunächst als Symmetrieachse ansehen, d. h. wir setzen $b_1 = b_2$ und $a_1 = a_2$. Tatsächlich ist ja ein aus drei gleich stark polarisierbaren Atomen in regulärer Dreiecksanordnung gebildetes Molekül in jeder Richtung innerhalb der Dreiecksebene gleich stark polarisierbar, besitzt also Kreissymmetrie.

Rechnet man aber in derselben Weise wie beim HCl aus dem Kerreffekt die optische Anisotropie $b_2 - b_1$ und aus dieser den zu erwartenden Depolarisierungsgrad, so wird dieser = 0,0015. Der an getrocknetem, nicht weiter gereinigtem NH_3 zu 0,01 gemessene Depolarisierungsgrad ist nun infolge einer möglichen Verunreinigung durch organische Dämpfe höchstwahrscheinlich zu hoch. Da bereits wenige Prozente eines Dampfes mit großem Brechungsindex und hoher Anisotropie an Stelle eines eventuellen wahren Depolarisierungsgrades von 0,0015 einen solchen von 0,01 vortäuschen können, muß die Frage offen bleiben, ob das Molekül vollständige Rotationssymmetrie besitzt oder ob noch eine kleine Asymmetrie, hervorgerufen durch eine Unsymmetrie des N-Atoms selbst, ähnlich wie auch aus der Anisotropie des CH_4 auf eine solche des C-Atoms geschlossen worden ist, vorhanden ist. Diese zweite, zunächst befremdende Annahme wird wahrscheinlicher, wenn wir in Tabelle 1 die Größe Δ für die Edelgase oder für die Moleküle mit regulärer Tetraederanordnung, wie CH_4 oder CCl_4 betrachten. Es zeigt sich, daß Helium eine sehr große Anisotropie, Neon etwa eine solche wie CH_4 besitzt, und daß nach den Messungen Cabannes'* und seiner Mitarbeiter, an sorgfältig gereinigten Gasen mit wachsender Elektronenzahl bei Ar, Kr und X die Asymmetrie noch kleiner wird, ohne jedoch ganz zu verschwinden.

Die Berechnung von b_1, b_2 und b_3 würde im Falle völliger Rotationssymmetrie folgendes ergeben:

$$b_1 = b_2 = 21{,}8 \cdot 10^{-25} \text{ und } b_3 = 24{,}2 \cdot 10^{-25}.$$

Um auch im anderen Falle eine Vorstellung von der Größe der eventuellen Anisotropie zu geben, seien für einen wahren Depolarisierungsgrad von 0,003 die b-Werte angegeben (Rechnung wie bei SO_2). Da die Polarisierbarkeit in Richtung des elektrischen Momentes von Δ unabhängig und die Zuordnung von b_1 und b_2 zweideutig ist, ergibt sich:

$$b_1 = 20{,}3 \text{ bzw. } 23{,}3 \cdot 10^{-25},$$
$$b_2 = 23{,}3 \quad \text{„} \quad 20{,}3 \cdot 10^{-25},$$
$$b_3 = 24{,}2 \cdot 10^{-25}.$$

* J. Cabannes, l. c., findet allerdings ein viel kleineres Δ, das aber immer noch größer als das von X und Kr ist.

Der Wert in Richtung des elektrischen Momentes ist von Δ unabhängig, die Zuordnung von b_1 und b_2 muß offen bleiben.

Zusammenfassung. Es wird darauf hingewiesen, daß sich mittels Messungen der Temperaturabhängigkeit des Kerreffekts an Gasen und Dämpfen die beiden Teile der Kerrkonstanten, aus denen diese sich nach der Orientierungstheorie zusammensetzt und von denen der eine von der Asymmetrie der optischen und elektrostatischen Polarisierbarkeit herrührt, während in den anderen neben dieser Asymmetrie noch die festen elektrischen Momente eingehen, trennen lassen.

Das Anisotropieglied gibt allein die optische Anisotropie, mindestens genähert, und zusammen mit der aus Messungen des Depolarisationsgrades bei der Lichtzerstreuung bekannten optischen Anisotropie bei Molekülen mit einer Symmetrieachse auch die elektrostatische.

Das Dipolglied gibt bei bekannter optischer Anisotropie das elektrische Moment oder umgekehrt bei bekanntem Moment genau die optische Anisotropie, so daß bereits der Kerreffekt allein in geeigneten Fällen Anisotropie und elektrisches Moment ergibt.

Die Möglichkeit, Größe und Richtung der maximalen Polarisierbarkeit mittels des Vorzeichens des Kerreffektes zu bestimmen, wird diskutiert.

Mangels einer brauchbaren Theorie können Beobachtungen im flüssigen Zustande im allgemeinen vorläufig nicht diskutiert werden und ebenso wenig läßt sich die Theorie der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten vom überlagerten Felde (Herwegeffekt) vorläufig molekulartheoretisch verwerten.

An Hand des Beobachtungsmaterials wird bei dipollosen Molekülen die Übereinstimmung zwischen der aus dem Depolarisationsgrad berechneten und der beobachteten Kerrkonstanten erwiesen.

Für HCl, SO_2 und NH_3 wird die Größe der optischen Polarisierbarkeit für alle drei Achsen berechnet. Bei NH_3 zeigt sich, daß es wahrscheinlich keine Symmetrieachse hinsichtlich der Polarisierbarkeit besitzt, in Analogie zu der Tatsache, daß bei den Edelgasen und bei den Molekülen CH_4 und CCl_4 die Kugelsymmetrie auch bei großer Elektronenzahl nicht völlig erreicht wird.

Die experimentelle Untersuchung des Kerreffektes ist in größerem Umfange aufgenommen worden. Über die Messungen an organischen Dämpfen bei Zimmertemperatur hoffe ich bald berichten zu können; die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit im flüssigen wie im gasförmigen Zustande soll im Anschluß daran erfolgen.

Königsberg i. Pr., Zweites Physikalisches Institut, im April 1929.

Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1929.)

Obwohl die Lilienfeld-Röntgenröhre ein fast vollkommen linear polarisiertes blaues Licht mit kontinuierlichem Spektrum vom Brennfleck aussendet, war eine Polarisation ihrer ungefilterten Röntgen-Bremsstrahlung bei 100 kV mit dem Debye-Scherrer-Verfahren nicht nachweisbar.

Der Polarisationszustand und die Polarisierbarkeit sowohl des Bremsspektrums als auch des Linienspektrums der Röntgenwellen sind in den letzten Jahren vielfach mit Erfolg experimentell behandelt worden.

Es kann durch die Arbeiten von P. A. Ross* als gesichert gelten, daß die Minimumwellenlänge des Bremsspektrums fast vollständig linear polarisiert ist und der übrige Teil des Bremsspektrums mit zunehmendem Abstand von der Minimumwellenlänge in exponentiell abnehmendem Maße, während die Fluoreszenzspektren unpolarisiert sind. Letzteres Resultat haben Mark und Wolf** kürzlich mittels Debye-Scherrer-Aufnahmen nochmals erhärtet und dabei auch durch schöne Aufnahmen gezeigt, daß man mit diesem Verfahren in der Tat sehr deutlich und empfindlich Röntgenpolarisation nachweisen kann. Dieser Nachweis bestätigt frühere unveröffentlichte Messungen des Verfassers über den Polarisationszustand der Bremsstrahlung der Lilienfeldröhre nach demselben Verfahren.

Die Lilienfeldröhre ist durch den Umstand besonders interessant, daß sie ein fast vollkommen linear polarisiertes blaßblaues Licht vom Brennfleck aussendet, während das ebenso gefärbte Brennflecklicht der gewöhnlichen Ionenröntgenröhren keinerlei Polarisation erkennen läßt. Verfasser führte die Erscheinung, die von Lilienfeld und Rother*** eingehend untersucht war, auf der Physikertagung 1921 in Jena experimentell bei einem Vortrage vor**** und gab einige Hinweise zur Erklärung.

Am auffallendsten ist die Tatsache, daß der elektrische Schwingungsvektor nicht in der allgemeinen Richtung der Kathodenstrahlen liegt,

---

* P. A. Ross, Phys. Rev. (2) **28**, 425, 1926. E. Wagner und P. Ott, Ann. d. Phys. (4) **85**, 425—469, 1928.

** H. Mark und K. Wolf, ZS. f. Phys. **52**, 1—7, 1928.

*** J. E. Lilienfeld und F. Rother, Phys. ZS. **21**, 249 und 360, 1920.

**** H. Seemann, ebenda **22**, 581—582, 1921.

sondern genau senkrecht zur Brennspiegeloberfläche B (Fig. 1), die etwa 45° Neigung gegen die Kathodenstrahlen hat. Ferner existiert keine Lichthaut von nachweisbarer Dicke nach Art einer Glimmlichthaut vor der Antikathode. Zumindest muß sie sehr dünn sein. Das verhältnismäßig niedrige Vakuum der Lilienfeldröhre deutet aber dennoch auf ein Gasleuchten hin nach Art des analogen Leuchtens bei Ionenröntgenröhren.

Dagegen könnte die Feldverteilung die Ursache für die Verschiedenartigkeit des Leuchtens bei den beiden Röhrentypen sein. Das Feld ist bei der Lilienfeld-Elektronenröhre annähernd gleichmäßig zwischen Anode A und Hohlkathode K verteilt, während es bei Ionenentladung hoher Spannungen zum weitaus größten Teile dicht vor der Kathode liegt, so daß vor der Antikathode eine verhältnismäßig geringe elektrische Richtkraft vorhanden ist.

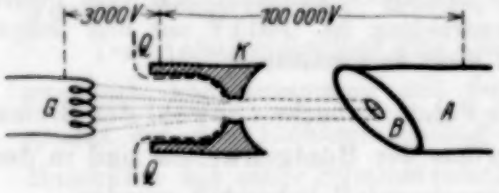


Fig. 1.

Es lag nahe zu vermuten, daß die Lilienfeldröhre wegen dieser Eigenart der Lichtpolarisation auch besonders günstige Bedingungen für die Ausbildung polarisierter Röntgenstrahlen böte. Es wurde daher bald nach dem Jenaer Vortrag der Versuch eines Nachweises der Röntgenpolarisation unternommen, und zwar nach dem nunmehr von Mark und

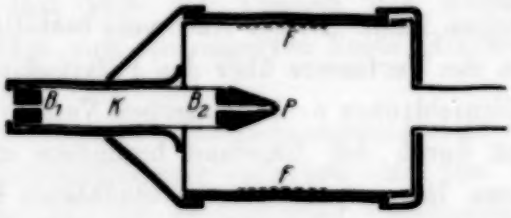


Fig. 2.

Fig. 2a.

Wolf benutzten Verfahren der Debye-Scherrer-Aufnahme unter 90° Ablenkungswinkel. Statt schräg gestellter und während der Aufnahme gedrehter ebener Platten aus Kristallmaterial, wie die Genannten sie benutzten, wurde jedoch hier eine zylindrische Pastille P aus Steinsalzpulver benutzt und direkt im Kollimatorrohr K befestigt, wie die Fig. 2 und 2a zeigen. Die zylindrische Bohrung der auswechselbaren Bleiblenden B_1 und B_2 hatten 2 mm Radius und einen Abstand von 130 mm voneinander. Die Pastille P überragte den Rand von B_2 um etwa 1 mm. Infolge der großen Härte der verwendeten Strahlung, deren Spektrum in Fig. 3 wiedergegeben ist, ist die Absorption der Pastille verschwindend gering trotz ihrer Dicke von 3 mm. Eine ungleichmäßige rotationssymmetrische

Streustrahlung infolge Ungleichförmigkeiten der Pastille war daher nicht zu befürchten. Da das Bremsspektrum sich über zwei Oktaven von 0,15 bis 0,7 Å erstreckt, reflektieren sämtliche dicht besetzten Strukturflächen (100), (111), (110), (120) usw. unter annähernd 45° in höheren Ordnungen auf jeden Fall irgend ein Intervall des Spektrums. Der Anteil

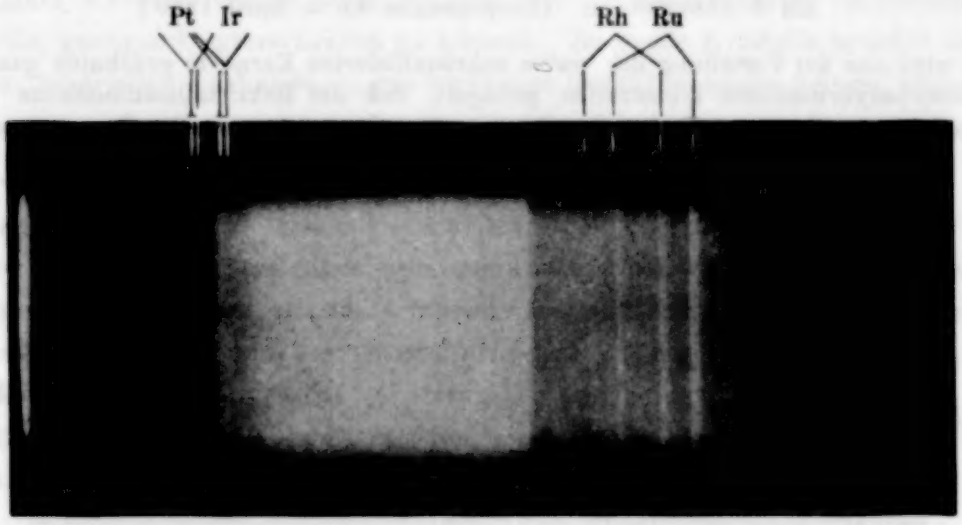


Fig. 3.
Die Minimumwellenlänge ist wegen zu geringer Intensität in der Reproduktion nicht erschienen. Die Spannung war zu inkonstant (Induktor mit Unterbrecher).

der Minimumwellenlänge bei der Streuung unter 45° und ihrer engen Nachbarschaft war allerdings sehr klein. Nur dieses Gebiet ist aber nach P. A. Ross stark polarisiert.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß auf den Aufnahmen keine systematische Schwärzungsunterschiede auf dem zylindrisch um P gebogenen Filmstreifen F erkennbar waren. Da durch die ganz gleichartige Methode von Mark und Wolf, auch wenn dort feinere Bündel benutzt wurden, die Zuverlässigkeit der obigen bewiesen worden ist, so können also jetzt nachträglich die von anderen Beobachtern erhaltenen Befunde über den Polarisationszustand der primären Röntgenstrahlen dahin ergänzt werden, daß auch der größte Teil des Bremsspektrums einer Lilienfeld-Röntgenröhre unpolarisiert ist, obwohl das blaue Brennflecklicht dieser Röhre im Gegensatz zu dem der gewöhnlichen Ionenröntgenröhre fast vollkommen linear polarisiert ist. Über dieses interessante polarisierte Licht mit seinem kontinuierlichen Spektrum vermag der beschriebene Versuch keine Auskunft zu geben.

Über die Verteilung der Rekristallisationskeime in gedehnten Zinnstreifen.

Von **Paul Beck**, zurzeit in Houghton.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1929.)

Es wird aus der Verteilung der ersten rekristallisierten Kerne in gedehnten quasi-isotrop-polykristallinen Zinnstreifen gefolgert, daß die Rekristallisationskeime an den Lüders-Hartmannschen Verschiebungslinien entstehen. — Die Konsequenzen für Abhängigkeit der Keimzahl von der Deformation werden kurz erörtert.

Die Untersuchungen über Rekristallisation stellten fest, daß bei ganz kleinen Deformationen überhaupt keine Bearbeitungsrekristallisation vorkommt und von einer bestimmten Deformation an die Zahl der entstandenen Keime sich mit fortschreitender Deformation vergrößert. Diese Gesetzmäßigkeit ist in Fig. 1 veranschaulicht. Die zur Zeichnung nötigen Daten habe ich den vorzüglichen Arbeiten van Arkels und van Amstels* entnommen.

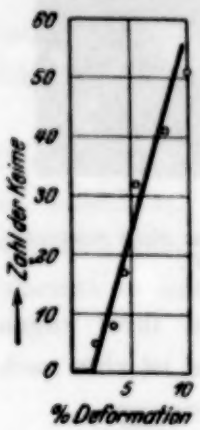


Fig. 1.

Zweck vorliegender Arbeit ist zu zeigen, daß wenn man neben der Anzahl der Keime auch ihre Verteilung im Probekörper mit berücksichtigt, man zu einer neuen und einfachen Relation gelangt, welche obige Gesetzmäßigkeit auf längst bekannte Zusammenhänge zurückzuführen vermag.

I.

Um die Verteilung der Keime beobachten zu können, mußte das Verfahren von van Arkel und van Amstel* ein wenig modifiziert werden. Nach dem Auswalzen und Zerteilen wurden die Streifen bei 100° C rekristallisiert, aber nur so kurze Zeit, daß inzwischen eine für das Auge wahrnehmbare Struktur sich gar nicht entwickeln konnte. Zehn Streifen wurden dann in verschiedenem Maße von 0,8 % bis 5 % gedehnt und bei 218° C rekristallisiert. Aber auch diese Rekristallisation wurde vor dem Erreichen des stabilen Zustandes unterbrochen. Die nicht unerheblichen Schwierigkeiten dieses Experimentes bestehen eben in der richtigen Bestimmung der Zeitdauer der beiden Rekristallisationen. Es

* A. E. van Arkel und J. J. A. Ploos van Amstel, ZS. f. Phys. **51**, 534—544, 1928.

sind nämlich die folgenden Aufgaben zu lösen: Bei der Erwärmung auf 100° C eine vollständige Bearbeitungsrekristallisation, gleichzeitig aber die kleinstmöglichen Kristalle, d. h. eine möglichst vollständige Ausschaltung der Oberflächenrekristallisation. Bei der zweiten Rekristallisation muß eine gewisse Größe der dadurch entstandenen Kristalle gesichert werden, um sie vom übrigen, im Originalzustande verbliebenen Teile, genügend unterscheiden zu können. Zu große Kristalle würden aber die tatsächlich vorhandene, merkwürdige Struktur kaum zeigen können.

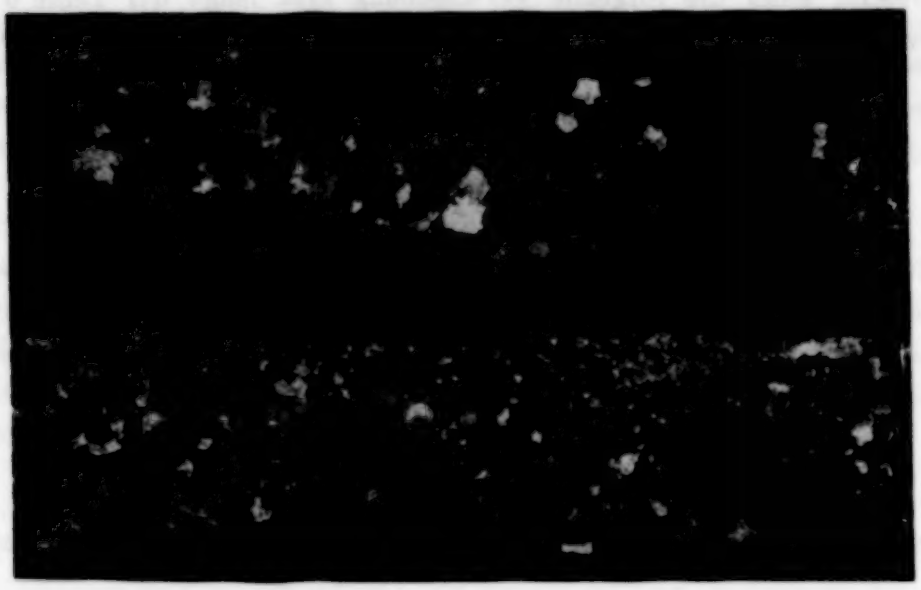


Fig. 2. Vergrößerung 1,5 mal.

Durch Anätzen in einer Mischung von konzentriertem HCl und $KClO_3$ hat der vorher nur zu 0,8 %* gedehnte Streifen eine Struktur, wie in Fig. 2 reproduziert, angenommen. Die Photographie stellt die zwei Seiten des Probekörpers dar und veranschaulicht klar die Verteilung der großen Kristalle auf einer Zickzacklinie. Diese Beobachtung dient zur Grundlage der folgenden Erwägungen.

Die als Probekörper verwendeten anderen Streifen wurden alle zu stark deformiert, um diese Erscheinung zeigen zu können. Sie bestanden ausschließlich aus größeren Kristallen, deren Anzahl regelmäßig mit der Deformation anwächst.

---

* Leider ermöglichte die zur Verfügung stehende Dehnungsmaschine keine präzise Messung der Dehnung, so daß die Zahlenwerte nur Approximationen sind. Eventuelle Fehler dürften $\pm$ 20 % betragen.

II.

a) Wie bekannt, setzt sich ein gewisser Teil der Dehnung quasi-isotrop-polykristalliner Körper aus Verschiebungen nahe in der Richtung der maximalen Schubspannungen zusammen. Dies ist an der Oberfläche des Probekörpers an dem Hervortreten der bekannten Lüders-Hartmann-schen Linien ersichtlich [vgl. z. B. Ludwik* und Rejtö**]. Die erste Verschiebung erfolgt zunächst an einem Ende und bildet, wie auch die folgenden, einen Winkel von ungefähr 45° mit der Zugrichtung (Fig. 3 a). Da die dadurch hervorgerufene Deformation eine Verfestigung bei *a* verursacht, kann die folgende Verschiebung erst längs der Linie *b* erfolgen usw. (Fig. 3 b, c und d). Die auf der Photographie sichtbare

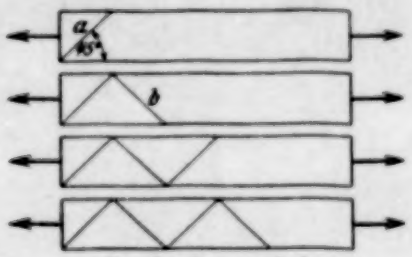


Fig. 3 a, b, c und d.

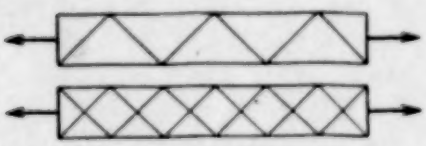


Fig. 4 a und b.

Fig. 5.

Erscheinung weist darauf hin, daß die Rekristallisationskeime durchaus an den Verschiebungslinien entstehen. Diese Keime wachsen nämlich bei der Rekristallisation zu größeren Kristallen an, welche zwischen die kleinen Kriställchen des nahezu unverändert gebliebenen übrigen Teiles eingebettet, die Verschiebungslinien, wie sie in Fig. 3 skizziert sind, klar erkennen lassen.

b) Auf Grund obiger Erwägung ist die eingangs erwähnte und in Fig. 1 veranschaulichte Beziehung leicht verständlich. Die Zahl der entstandenen Keime pro Zentimeter der Verschiebungslinie hängt in erster Annäherung nur von der Korngröße der Ausgangsmaterie und der Temperatur des Deformationsprozesses ab. Die Zahl der Verschiebungen und folglich auch die der Linien, wächst aber fortwährend mit der Dehnung,

* P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik. Berlin 1909.

** A. Rejtö, Einige Prinzipien der theoretischen mechanischen Technologie der Metalle. Berlin 1927.

weil ja nach vollständiger Ausbildung des ersten Liniensystems (Fig. 4a) die folgenden Verschiebungen auf dem reziproken System und dann auf Systemen zweiten, dritten usw. Ranges erfolgen. Da jede einzelne Verschiebung eine bestimmte (annähernd konstante) Zahl der Rekristallisationskeime erzeugt, läßt sich der Zuwachs der Keimzahl theoretisch besser durch eine „Kurve", ähnlich der in Fig. 5 gezeichneten, abbilden. Dementsprechend ist also eine gewisse Streuung der die experimentellen Daten repräsentierenden Punkte um die Linie der Fig. 1 wohl verständlich.

c) Die gefundene Relation, laut welcher die bei Dehnung quasiisotroppolykristalliner Körper gebildeten Rekristallisationskeime sich längs den Verschiebungslinien verteilen, scheint mir auch aus dem Gesichtspunkte einer Erklärung des Bildungsmechanismus der Keime nicht unwesentlich zu sein. Es sind aber in diesem Problemkreis noch mehrere Fragen zu klären, bevor eine allgemein befriedigende Erklärung gefunden werden kann.

Diese Untersuchung wurde im Januar und Februar 1929 in dem Metallurgischen Institut der Michigan College of Mining and Technology ausgeführt. Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich auch an dieser Stelle den Herren Prof. Sweet und Instruktor Eddy für ihr freundliches Interesse und die Unterstützung, die sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, herzlichsten Dank ausspreche.

Houghton, Metallographisches Laboratorium des Metallurgy Department, Michigan College of Mining and Technology, im März 1929.

Überlagerung des Newtonschen Feldes durch ein Coulombsches Feld.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 6. April 1929.)

Möglicherweise ist die Sonne auch der Mittelpunkt eines von ihr ausgehenden elektromagnetischen Feldes. Es wird untersucht, wie stark eine elektrische Ladung der Sonne sein müßte, um die vielumstrittene Perihelverschiebung des Merkur zu liefern. Der Unterschied ist verschwindend gering, ob hierbei die Masse oder die Ladung als von der Geschwindigkeit abhängig angenommen wird.

§ 1. Es ist nicht unwahrscheinlich, vielmehr lassen sich manche Erscheinungen (z. B. das Verhalten der Kometenschweife) dahin deuten, daß die Sonne nicht nur der Mittelpunkt eines Gravitationsfeldes, sondern auch eines elektromagnetischen Feldes ist. Da die Newtonsche ebenso wie die Coulombsche Kraft beide im Nenner das Quadrat der gegenseitigen Entfernung Sonne–Planet, d. h. von r enthalten, würden wir (jedenfalls in der ersten Näherung) die Wirkungen beider Kräfte nicht voneinander trennen können. Wir könnten ohne weiteres nicht angeben, welcher Bruchteil der Größe, die wir als Gravitationskonstante schlechthin ansehen, von einem etwaigen Coulombschen Felde herrührt. Anders gesagt: wir wissen nicht, ob nicht ein Teil dessen, was wir für die Sonnenmasse halten, in Wahrheit aus elektrischer Ladung besteht. Offenbar könnten wir jedoch etwaige Wirkungen der letzteren allein am leichtesten an den sonnennahen Planeten feststellen. Nicht eben sehr wahrscheinlich, aber auch nicht ausgeschlossen ist, daß Sonne und Planet Ladungen von verschiedenem Vorzeichen besitzen, z. B. die Sonne negative Ladung, Merkur und Venus positive. Dann wäre die Anziehung der Sonne auf diese Planeten natürlich größer als bei reinem Gravitationsfeld. Die gegenseitigen Störungen der beiden Planeten würden jedoch kleiner ausfallen als beim reinen Newtonschen Gesetz. Damit würden sich ohne weiteres Unsicherheiten* für die Massenbestimmungen dieser beiden Planeten ergeben, deren Massen wir ohnehin schlecht kennen, da sie keine Satelliten haben.

---

* Vgl. J. Bauschinger Enc. d. Math. Wiss. VI, 2 A, S. 890: Merkurmasse $1 : (6750000 \pm 927500)$; Venusmasse $1 : (406950 \pm 1010)$, der mittlere Fehler ist also 13,7 % bzw. 2,5 % des Gesamtwertes. Etwaige Ladungen würden Vergrößerungen oder Verminderungen der Massen vortäuschen. Es ist möglich, daß gerade die Kometen, die zu Widersprüchen in der Massenbestimmung führen, recht verschiedene Ladungen pro Masseneinheit tragen.

§ 2. Um jedes Mißverständnis auszuschließen, erscheint es zweckmäßig, die Ableitung* der Differentialgleichungen des Zweikörperproblems für die Relativbewegung des Planeten, bezogen auf den Sonnenmittelpunkt, aus den Differentialgleichungen, bezogen auf den Schwerpunkt des Zweikörpersystems, kurz hierher zu setzen. Dabei wende ich die CGS-Einheiten** statt der astronomischen Einheiten an. Letztere sind bekanntlich: Längeneinheit $= 1{,}4981 \cdot 10^{13}$ cm, Zeiteinheit $= 8{,}6 \cdot 10^{4}$ sec, wobei der Erdhalbmesser mit $6{,}37837 \cdot 10^{8}$ cm, die Sonnenparallexe mit $8{,}782''$ zugrunde liegt.

Bezogen auf die Ebene der Planetenbahn und auf den Schwerpunkt des Systems seien die rechtwinkligen Koordinaten der Sonne X, Y, des Planeten X', Y', die Masse der Sonne M, des Planeten M'; natürlich letztere in Gramm, so daß $M = 1{,}9967 \cdot 10^{33}$ und z. B. für Merkur $M' = 2{,}892 \cdot 10^{26}$ ist.

§ 3. Wenn die Gravitationskonstante $\gamma = 6{,}65 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{dyn} \cdot \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{g}^{-2}$ ist — ihre Dimension ist also $[l^3 t^{-2} m^{-1}]$ —, so ist nach dem Newtonschen Gesetz die gegenseitige Kraftwirkung zwischen Sonne und Planet $= -\gamma \frac{M M'}{r^2}$, wo das negative Vorzeichen eben die Anziehung bedeutet; positives Vorzeichen wäre Abstoßung. Für die Sonne gilt

$$\frac{d^2 X}{dt^2} = \gamma \frac{M'}{r^3}(X' - X) \tag{1a}$$

und für den Planeten

$$\frac{d^2 X'}{dt^2} = \gamma \frac{M}{r^3}(X - X'), \tag{1b}$$

und entsprechend für Y, Y'. Sind die Koordinaten des Planeten, bezogen auf die Sonne, x, y, dabei $x = X' - X$ usw., so folgt für das Newtonsche Feld

$$\ddot{x} + \gamma (M + M') \frac{x}{r^3} = 0, \tag{2}$$

und entsprechend für y. Für die Behandlung dieser Gleichungen wird weiterhin lediglich vorausgesetzt: „1. Beschleunigung gleich Kraft, 2. für Kräfte, Beschleunigungen und Geschwindigkeiten gilt das Parallelogramm-

---

* Näheres enthält z. B. das bekannte Lehrbuch der Bahnbestimmung von Th. v. Oppolzer. Die Enc. d. Math. Wiss. VI, 2 A, S. 735, 736 führt nur die Ergebnisse an.

** Nebenbei bemerkt, kann strenggenommen der Relativist mit dem CGS-System gar nichts mehr anfangen, da er ja Länge und Zeit in einen funktionellen Zusammenhang gebracht hat, der die Lichtgeschwindigkeit und die zufällige Geschwindigkeit eines speziellen Körpers als Parameter enthält. Aus demselben Grunde darf er auch nicht mehr mit den Dimensionsformeln der Physik arbeiten.

gesetz." Ausdrücklich lasse ich die Definition* „Kraft gleich erster Differentialquotient der Bewegungsgröße mv nach der Zeit t" beiseite und bleibe nur bei der Grunddefinition** „Beschleunigung gleich Differentialquotient der Geschwindigkeit v nach der Zeit t".

§ 4. Für das Coulombsche Feld ist, wenn E und E' die Ladungen der Sonne in elektrostatischen Einheiten*** (je mit dem zukommenden Vorzeichen) sind, die gegenseitige Kraft zwischen Sonne und Planet $= \frac{EE'}{r^2}$, was bei gleichen Vorzeichen der Ladungen positiv ist, also eine Abstoßung bedeutet, bei entgegengesetzten negativ ist und eine Anziehung darstellt. Die Beschleunigung relativ zum Schwerpunkt ist für die Sonne, statt $-\gamma \frac{MM'}{Mr^2} = -\gamma \frac{M'}{r^2}$ wie im Newtonschen Felde, hier $+\frac{EE'}{Mr^2}$, für den Planeten $+\frac{EE'}{M'r^2}$. An die Stelle von (2) tritt daher im Coulombschen Felde

$$\ddot{x} - \frac{EE'}{r^3}\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'}\right) = 0, \tag{3}$$

und die Überlegung beider Felder ergibt offenbar

$$\ddot{x} + \frac{x}{r^3}(M + M')\left(\gamma - \frac{EE'}{MM'}\right) = 0. \tag{4}$$

Dies wird, wenn, wie in der Astronomie üblich, $\gamma M = k^2$**** und $\frac{M'}{M} = m$ gesetzt wird, wobei k die Gaußsche Konstante ist, aber in CGS-Einheiten† statt in astronomischen Einheiten ausgedrückt werden muß, zu

$$\ddot{x} + \frac{x}{r^3} k^2 (1 + m)\left(1 - \frac{\varepsilon}{m}\right) = 0, \tag{5}$$

worin

$$\varepsilon = \frac{EE'}{k^2 M} \tag{6}$$

ist.

---

* Diese bildete die Voraussetzung für meine Arbeit Ann. d. Phys. 78, 498, 1925.

** Der Unterschied beider Definitionen verschwindet bei der Annahme, daß die Massen von der Bewegung unabhängig sind. Anderenfalls entstehen zwei verschiedene Theorien der Planetenbewegung.

*** Die elektrostatische Einheit wird bekanntlich in $(\mathrm{dyn}^{1/2} \cdot \mathrm{cm})$ gemessen, hat also die Dimension $[l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$.

**** Damit erhält offenbar k^2 die Dimension $[l^3 t^{-2}]$.

† Während $\log k$ sonst $= 8{,}235\,58 - 10$ ist, muß hier $\log k = 13{,}062\,38$ gesetzt werden; m ist „dimensionslos".

§ 5. Wären also sowohl die Massen als auch die Ladungen (in bezug auf die Bewegung) konstant, so würde (5) und die analoge Gleichung in y eine (feste) Keplerellipse darstellen. Nur tritt an die Stelle von $(1 + m)$ der Ausdruck $\left(1 + m - \frac{\varepsilon}{m} - \varepsilon\right)$. Da nun m sehr klein ist (Merkur $1{,}48 \cdot 10^{-7}$; selbst Jupiter nur $9{,}548 \cdot 10^{-4}$), so darf man für die meisten Zwecke m gegen die Einheit* und ε gegen ε/m vernachlässigen. Wenn also ε nicht ganz unwahrscheinlich groß ist, so tritt an die Stelle von k^2 der Ausdruck

$$k^2\left(1 - \frac{\varepsilon}{m}\right) = k^2 - \frac{EE'}{Mm} = k^2 - \frac{EE'}{M'}.$$

Wir könnten durchaus nicht unterscheiden, ob nicht das, was wir als k^2 ansehen, in Wahrheit $k_0^2 - \frac{EE'}{M'}$ wäre, sobald $\frac{E'}{M'} = L$ für alle Planeten denselben Wert hätte, d. h. wenn die Gesamtladung eines jeden Planeten proportional seiner Masse wäre. Man hätte dann eine „wahre" Gaußsche Konstante k_0 und eine scheinbare solche k** verbunden durch die Beziehung

$$k^2 = k_0^2 - EL, \tag{7}$$

worin E die Ladung der Sonne in elektrostatischen Einheiten und L die — für alle Planeten als gleich vorausgesetzte — Ladung pro Masseneinheit (d. h. Gramm) darstellt. Falls die Ladungen nicht sehr groß wären, bliebe natürlich auch der Unterschied zwischen k^2 und k_0^2 wenig merklich. Offenbar ist

$$\frac{\varepsilon}{m} = \frac{EL}{k^2}. \tag{8}$$

§ 6. Nun wissen wir aus den bekannten Versuchen mit schnell bewegten Elektronen mit einer annähernd völligen Sicherheit, daß für ein Elektron, wenn seine Masse m, seine Ladung das Elementarquantum e, seine Geschwindigkeit v, die Lichtgeschwindigkeit c ist, die Beziehung

$$\frac{e}{m} = \left(\frac{e}{m}\right)_0 \sqrt{1 - \xi} \quad \text{mit} \quad \xi = \beta^2 = \frac{v^2}{c^2} \tag{9}$$

gilt, worin der Index Null den Wert von e/m (der spezifischen Ladung) für $\xi = 0$ bedeutet.

---

* Wird im Newtonschen Gesetz m gegen die Einheit vernachlässigt, so gilt das dritte Keplersche Gesetz in aller Strenge. Anderenfalls nicht.

** Ungefähr auf dasselbe würde es hinauslaufen, wenn man eine „wahre" und „scheinbare" Sonnenmasse unterscheiden wollte.

Gewöhnlich wird vorausgesetzt, die Elementarladung e sei eine absolute Konstante, dann ist man genötigt anzunehmen*:

$$m = m_0 (1 - \xi)^{-1/2} \simeq m_0 (1 + \tfrac{1}{2} \xi). \tag{10}$$

Dies gibt in (5) eingesetzt**

$$\ddot{x} + \frac{x}{r^3} k^2 \left(1 + m_0 + \frac{1}{2} m_0 \xi\right)\left(1 - \frac{\varepsilon}{m_0} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{m_0} \xi\right) = 0.$$

Schreibt man

$$k_e^2 = k^2 \left(1 + m_0 - \frac{\varepsilon}{m_0} - \varepsilon\right) \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon}{m_0} + m_0\right), \tag{11}$$

so ergeben sich die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{x} + \frac{x}{r^3} k_e^2 (1 + \lambda \xi) = 0 \quad \text{und} \quad \ddot{y} + \frac{y}{r^3} k_e^2 (1 + \lambda \xi) = 0. \tag{12}$$

Daraus folgt auf hinlänglich bekannte Weise das Flächenintegral genau so wie in der Keplerellipse

$$x \dot{y} - y \dot{x} = r^2 \dot{w} = k_e \cdot \sqrt{p} \tag{13}$$

[$x = r \cdot \cos w$, $y = r \cdot \sin w$, $p = a (1 - e^2)$ Parameter, a Halbachse der Bahn]. Und weiter auf bekanntem Wege

$$\ddot{x}\, \dot{x} + \ddot{y}\, \dot{y} + (x \dot{x} + y \dot{y}) \cdot \frac{k_e^2}{r^3} (1 + \lambda \xi) = 0,$$

woraus mit

$$v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 \quad \text{und} \quad r = \frac{1}{u}$$

folgt:

$$d(v^2) = 2 k_e^2 (1 + \lambda \xi)\, du.$$

Innerhalb der bisherigen Näherung darf rechts für $\xi = \frac{v^2}{c^2}$ der Wert für die Keplerellipse $= \frac{k_e^2}{c^2}\left(2u - \frac{1}{a}\right)$ gesetzt werden, damit folgt

$$v^2 = 2 k_e^2 \int \left(1 - \frac{\lambda}{a} \frac{k_e^2}{c^2} + 2 \lambda \frac{k_e^2}{c^2} u\right) du + \text{const.}$$

Die Konstante ist offenbar $= -\frac{k_e^2}{a}$, so daß

$$v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{w}^2 = k_e^2 \left[-\frac{1}{a} + 2\left(1 - \frac{\lambda}{a} \frac{k_e^2}{c^2}\right) u + 2 \lambda \frac{k_e^2}{c^2} u^2\right],$$

---

* Da $\xi^2 = \beta^4$ unterhalb der Beobachtungsgenauigkeit der Astronomie liegt, ist es sinnlos, für astronomische Zwecke Größen dieser Ordnung in den Formeln mitzunehmen.

** Offenbar darf wegen der sehr kleinen Geschwindigkeit der Sonne deren Masse als Konstante behandelt werden. $M = M_0$.

und da mit (13) die linke Seite zu $k_e^2 p\left(\frac{du^2}{dw^2}+u^2\right)$ wird,

$$\left.\begin{aligned}\frac{du^2}{dw^2} &= -\frac{1}{ap}+\frac{2}{p}\left(1-\frac{\lambda}{a}\frac{k_e^2}{c^2}\right)u+hu^2,\\ h &= -\left(1-2\frac{\lambda}{p}\frac{k_e^2}{c^2}\right).\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Bekanntlich ist h allein maßgebend für den Betrag der Perihelverschiebung der Ellipse. Sie ist für einen Umlauf des Planeten

$$\Delta\tilde{\omega} = 2\pi\left(\frac{1}{\sqrt{-h}}-1\right). \tag{15}$$

Dies ergibt hier

$$\Delta\tilde{\omega} = +2\lambda\frac{\pi}{p}\frac{k_e^2}{c^2}. \tag{16}$$

Also ist für die Hypothese der Massenveränderlichkeit* ohne die Definition der Kraft als Differentialquotient der Bewegungsgröße nach der Zeit

$$\Delta\tilde{\omega} = \left(\frac{\varepsilon}{m_0}+m_0\right)\frac{\pi}{p}\frac{k_e^2}{c^2}. \tag{17}$$

§ 7. Die Beziehung (9) kann aber auch anders interpretiert werden, nämlich: „Die Masse ist konstant, aber die Elementarladung ist veränderlich“ **, also

$$e = e_0\sqrt{1-\xi} \approx e_0(1-\tfrac{1}{2}\xi). \tag{18}$$

Damit wird (5)

$$\ddot{x}+\frac{x}{r^3}k^2(1+m)\cdot\left[1-\frac{E_0E_0'}{k^2Mm}\left(1-\frac{1}{2}\xi\right)\right]=0$$

und, wenn

$$\varepsilon_0 = \frac{E_0E_0'}{k^2M} \tag{19}$$

gesetzt wird, erhält man

$$\ddot{x}+\frac{x}{r^3}k^2(1+m)\left(1-\frac{\varepsilon_0}{m}+\frac{1}{2}\frac{e_0}{m}\xi\right),$$

d. h. mit

$$k_e^2 = k^2\left(1-\frac{\varepsilon_0}{m}+m-\varepsilon_0\right) \quad\text{und}\quad \lambda=\frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_0}{m}+\varepsilon_0\right) \tag{20}$$

---

* Oder „kinetische Theorie der Masse“. Sie wird bekanntlich andauernd, aber zu Unrecht mit der speziellen Relativitätstheorie verwechselt, die gar nichts mit dem Massenbegriff zu tun hat.

** Aus demselben Grunde wie in § 6 die Sonnenmasse, darf hier die Ladung der Sonne als konstant behandelt werden: $E = E_0$. Daß diese Ladung aus anderen Gründen, die nicht mit der Dynamik des Sonnensystems zusammenhängen, veränderlich sein kann, wird nicht bestritten, steht aber hier nicht zur Diskussion.

ebenfalls wieder die Gleichungen (12) bis (16). Nur wird für die Hypothese der Veränderlichkeit der Ladung (17) wegen (20) zu

$$\Delta\tilde{\omega} = \left(\frac{\varepsilon_0}{m} + \varepsilon_0\right)\frac{\pi}{p}\frac{k_e^2}{c^2}. \tag{21}$$

Da nun aber wegen des meist sehr kleinen m, falls nicht ε von der Ordnung m^2 ist, wobei dann überhaupt kein merklicher Effekt auftritt, in (17) m_0 gegen ε/m_0, in (21) ε_0 gegen ε_0/m verschwindet, gilt für beide Hypothesen übereinstimmend

$$\Delta\tilde{\omega} \simeq \frac{\varepsilon}{m}\frac{\pi}{p}\frac{k_e^2}{c^2}, \tag{22}$$

wobei die Indizes Null offenbar entbehrlich geworden sind.

§ 8. Mit (6) bzw. (19) liefert dies

$$\Delta\tilde{\omega} \simeq \frac{EE'}{k^2 M'}\frac{\pi}{p}\frac{k_e^2}{c^2}.$$

Nun entspricht bekanntlich einer Umlaufsverschiebung von $\Delta\tilde{\omega} = \frac{\pi}{p}\frac{k^2}{c^2}$ bei dem Planeten Merkur eine Verschiebung von 7,2″ im Jahrhundert. Die säkulare Perihelverschiebung infolge der Überlagerung des Newtonschen Feldes mit einem Coulombschen betrüge also $\frac{EE'}{k^2 M'} \cdot 7{,}2''$, worin E und E' die Ladung der Sonne bzw. des Merkur in elektrostatischen Einheiten, M' die Masse des Merkur in Gramm, k die Gaußsche Konstante im CGS-System bedeutet.

Um also den Ernst Grossmannschen Wert* der säkularen Verschiebung, nämlich 29″ bis 38″, durch die vorstehende Hypothese allein darzustellen, müßte der Faktor $\frac{EE'}{k^2 M'}$** Werte zwischen 4 und 5 erhalten.

Da $L = \frac{E'}{M'}$ die Ladung eines Gramms der Planetenmasse ist, so müßte, wenn für die Sonne $\frac{E}{M}$ ebenso groß wäre, offenbar $\frac{ML^2}{k^2} > 4$ sein. Es müßte daher die Ladung pro Gramm Materie $> 5{,}17 \cdot 10^{-4}$ elst. Einh.***

* Astr. Nachr. **214**, 41, 1921. Diese Werte sind bis jetzt unbestritten geblieben und haben die frühere Annahme 42″ überholt, wobei überdies nicht feststeht, ob die Theorie genau genug arbeitet.

** Daß dieser Faktor eine dimensionslose Zahl ist, geht daraus hervor, daß sowohl E als E' die Dimension $[l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}]$, k^2 die Dimension $[l^3 t^{-2}]$ und M' die Dimension $[m]$ hat.

*** Um Q Sekunden Perihelverschiebung im Jahrhundert darzustellen, müßte die Ladung pro Gramm offenbar $\sqrt{Q} \cdot 9{,}64 \cdot 10^{-5}$ elst. Einh. betragen.

betragen. Da die Masse eines Elektrons $9{,}02 \cdot 10^{-28}$ g beträgt, müßte ein Teilchen Sonnen- und Planetensubstanz von der Masse eines Elektrons eine Ladung $> 4{,}66 \cdot 10^{-31}$ elst. Einh. tragen, um den fraglichen Effekt zu erzielen. Das scheint möglich zu sein, da das Elektron bekanntlich eine Ladung von $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. trägt. Daher scheint auf diesem Wege die Erklärung der vielbesprochenen Perihelverschiebung denkbar. Sogar in ihrem ganzen Betrag.

§ 9. Noch geringere Ladungen könnten angenommen werden, wenn vorausgesetzt wird, die Niveaufläche der Sonnenladung sei keine Kugel wie die Sonne selbst, sondern ein Rotationsellipsoid.

Da weiterhin die Ladung der Sonne vermutlich — abgesehen von etwaigen Störungen durch unbekannte Strömungen — im wesentlichen auch ihre Rotation mitmachen dürfte, so müßte sie auch ein magnetisches Feld erzeugen. Die magnetischen Pole der Sonne müßten nahe mit ihren Rotationspolen zusammenfallen. Ein solches Feld wurde schon 1913 von G. E. Hale* angenommen. Endlich darf wohl noch darauf hingewiesen werden, daß zur sogenannten „unveränderlichen Ebene" des Sonnensystems der Sonnenäquator eine Neigung von 5° 42′ (Knotenlänge 65° 37′), die Merkurbahn eine Neigung von 6° 21′ (Knotenlänge 34° 8′), die Venusbahn eine Neigung von 2° 11′ (Knotenlänge 53° 28′) besitzt. Eine parallel zum Sonnenäquator rotierende Ladung könnte** vielleicht kleine Störungen in Neigung und Knoten der beiden sonnennahen Planeten bewirken. Ob damit die Restglieder der Knotenbewegung, namentlich bei der Venus***, dargestellt werden könnten, bleibt dahingestellt.

Nachtrag bei der Korrektur. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß das elektromagnetische Feld der Sonne, wenn es existiert, Veränderungen in seiner Stärke unterworfen ist, die vielleicht mit der Fleckenhäufigkeit zusammenhängen. Diese Vermutung legt unter anderen die Arbeit von H. Ludendorff über die Abhängigkeit der Form der Sonnenkorona von der Fleckenhäufigkeit (Sitzungsberichte, Berlin 1928, S. 185 ff.) nahe: Bei großer Relativzahl der Flecke ist die Korona wenig, bei geringer stark abgeplattet. Möglicherweise wäre auch der Leverrier-Effekt nicht konstant, sondern eine Funktion der Relativzahl der Flecke.

Ludwigsburg, 4. April 1929.

---

* Astrophys. Journ. **38**, 27, 1913, zitiert nach dem Handb. d. Physik von H. Geiger und K. Scheel, Bd. XIX, S. 63, 1928. Stärke auf 50 Gauß geschätzt.

** Da sie ähnlich wie ein sehr kleiner intramerkurieller Planet bzw. wie eine Abplattung der Sonne wirken müßte.

*** Vgl. S. Oppenheimer in der Enc. d. Math. Wiss. VI, 2B, S. 125.

Die Theorie von G. I. Pokrowski und die Kontraktionsenergie der Sterne.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 15. April 1929.)

Pokrowskis Theorie enthält die stillschweigende Annahme, daß Masse und Gewicht nicht nur der gewöhnlichen Materie und der kinetischen Energie zugeschrieben werden müssen, sondern auch der potentiellen Gravitationsenergie selbst. Es zeigt sich nun, daß unter gewissen Umständen die Masse der potentiellen Gravitationsenergie den größten Teil der anfänglichen Masse eines Sternes ausmachen kann. Dann ist es aber auch gar nicht wunderbar, wenn der Stern während seiner „Lebenszeit" den größten Teil seiner anfänglichen Masse ausstrahlt. In diesem Falle ist die Kontraktionsenergie so groß, daß es völlig überflüssig ist, noch irgend eine andere Energiequelle anzunehmen.

In meiner vorigen Abhandlung über die Theorie von G. I. Pokrowski habe ich gezeigt, daß diese Theorie zu einer ähnlichen Formel führt, wie auch meine (vor etwa sechs Jahren aufgestellte) Theorie über denselben Gegenstand. Der ganze Unterschied besteht nur in dem Zahlenfaktor $\left(\frac{5}{6}\right)^{3/2}$, der in Pokrowskis Formel nicht auftritt*.

Nach Pokrowski ist $-c^2$ der „kritische" Wert des Potentials an der Oberfläche des Sternes. Wir wollen jetzt aber annehmen, daß dieser „kritische" Wert sich nicht auf das Oberflächenpotential beziehe, sondern auf das durchschnittliche Potential im Innern des Sternes.

Bezeichnen wir durch $-\varphi_x$ das Gravitationspotential in der Entfernung x vom Mittelpunkt des Sternes. Stellt der Stern eine homogene Kugel dar vom Radius r und von der konstanten Dichte ϱ, so ist bekanntlich

$$-\varphi_x = -\left(2\pi r^2 - \frac{2\pi x^2}{3}\right)\varrho K. \tag{1}$$

K bedeutet die Gravitationskonstante. Der durchschnittliche Wert dieses Potentials im Innern des Sternes ist gleich

$$-\left(\int_0^r 4\pi x^3 \varphi_x dx\right) : \frac{4}{3}\pi r^3.$$

Im „kritischen" Falle soll das durchschnittliche Potential gleich $-c^2$ sein, also ist

$$-\frac{3}{4\pi r^3}\int_0^r 4\pi x^3 \varphi_x dx = -c^2,$$

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **53**, 597, 1929.

und im Hinblick auf (1):

$$\frac{3}{4\pi r^3}\int_0^r 4\pi x^2\left(2\pi r^2-\frac{2\pi x^2}{3}\right)\varrho K dx = c^2,$$

oder

$$\frac{6\pi\varrho K}{r^3}\int_0^r\left(x^2r^2-\frac{x^4}{3}\right)dx = c^2.$$

Nach Ausführung der Integration erhalten wir

$$\frac{8\pi\varrho K r^2}{5} = c^2. \tag{2}$$

Wenn M die Masse des Sternes bedeutet, so haben wir

$$\tfrac{4}{3}\pi r^3\varrho = M. \tag{3}$$

Das Eliminieren von r aus (2) und (3) ergibt

$$M = \left(\frac{5}{6}\right)^3\cdot\frac{c^3}{2}\left(\frac{3}{\pi\varrho K^3}\right)^{1/2}. \tag{4}$$

Somit ist Pokrowskis Formel mit der meinigen identisch geworden.

Mag sich ein Energiequantum $h\nu_0$ vom Punkt A_0 bis zum Punkt A_1 bewegen, dann von A_1 bis A_2, von A_2 bis A_3 usw. bis A_n. Die Zahl n mag unendlich groß sein. Das Gravitationspotential sei in A_0 gleich $-\varphi$, in A_1 gleich $-\left(\varphi-\frac{\varphi}{n}\right)$, in A_2 gleich $-\left(\varphi-\frac{2\varphi}{n}\right)$ usw. In A_n endlich sei es gleich $-\left(\varphi-\frac{n\varphi}{n}\right)$ oder 0. Die Masse unseres Energiequantums ist gleich $\frac{h\nu_0}{c^2}$, und zum Übergang von A_0 bis A_1 ist eine Arbeit von $\frac{h\nu_0}{c^2}\cdot\frac{\varphi}{n}$ Erg erforderlich. Diese Arbeit kann nur auf Kosten unseres Energiequantums geleistet werden, wodurch sich die anfängliche Frequenz ν_0 bis ν_1 vermindert nach der Gleichung:

$$h\nu_1 = h\nu_0-\frac{\varphi h\nu_0}{c^2 n} = h\nu_0\left(1-\frac{\varphi}{nc^2}\right).$$

Also ist

$$\nu_1 = \nu_0\left(1-\frac{\varphi}{nc^2}\right). \tag{5}$$

Die gegen die Gravitationskraft geleistete Arbeit ist aber nicht spurlos verloren gegangen, sondern hat sich in potentielle Gravitationsenergie verwandelt. Nun sind zwei Möglichkeiten denkbar: 1. die potentielle Gravitationsenergie ist der Gravitationswirkung nicht unterworfen; 2. die

potentielle Gravitationsenergie ist ebenso der Gravitationswirkung unterworfen wie jede andere Energie.

Wenn wir die erstere dieser zwei Annahmen akzeptieren, so wird zum Übergang von A_1 bis A_2 eine geringere Arbeit erforderlich sein als von A_0 bis A_1, da die Masse des Energiequantums sich vermindert hat. Diese Arbeit ist jetzt gleich $\frac{h\nu_1\varphi}{c^2 n}$ Erg, wobei natürlich $\nu_1 < \nu_0$ ist.

Weiter haben wir:

$$h\nu_2 = h\nu_1 - \frac{h\nu_1\varphi}{c^2 n} = h\nu_1\left(1 - \frac{\varphi}{c^2 n}\right),$$

und im Hinblick auf (5):

$$\nu_2 = \nu_1\left(1 - \frac{\varphi}{c^2 n}\right) = \nu_0\left(1 - \frac{\varphi}{c^2 n}\right)^2.$$

Im Punkte A_3 wird die Frequenz gleich

$$\nu_3 = \nu_0\left(1 - \frac{\varphi}{c^2 n}\right)^3$$

usw. Endlich im Punkte A_n

$$\nu_n = \nu_0\left(1 - \frac{\varphi}{c^2 n}\right)^n = \nu_0 e^{-\frac{\varphi}{c^2}}, \tag{6}$$

da n unendlich groß ist. Wenn $-\varphi = -c^2$ ist, also $\varphi = c^2$, so erhalten wir aus (6)

$$\nu_n = \nu_0 e^{-1}.$$

Wenn also das Energiequantum sich von einem Punkte mit dem Potential $-c^2$ bis zu einem Punkte mit dem Potential Null bewegt, so vermindert sich seine Frequenz um das e-fache.

Nun akzeptieren wir die zweite Annahme, daß nämlich die potentielle Gravitationsenergie Gewicht habe. Aber wo soll man die potentielle Gravitationsenergie lokalisieren? Wir wollen annehmen, daß die ganze potentielle Gravitationsenergie „am Energiequantum haftet". In A_0 ist die Masse des Energiequantums gleich $\frac{h\nu_0}{c^2}$. In A_1 ist sie gleich

$$\frac{h\nu_1}{c^2} = \frac{h\nu_0}{c^2} - \frac{h\nu_0\varphi}{nc^2};$$

dazu kommt aber noch die Masse der entstandenen potentiellen Gravitationsenergie, die ja am Energiequantum „haften" soll; diese Masse beträgt $\frac{h\nu_0\varphi}{nc^2}$. Die Gesamtmasse im Punkte A_1 ist also gleich

$$\frac{h\nu_1}{c^2} + \frac{h\nu_0\varphi}{nc^2} = \frac{h\nu_0}{c^2} - \frac{h\nu_0\varphi}{nc^2} + \frac{h\nu_0\varphi}{nc^2} = \frac{h\nu_0}{c^2}.$$

Wir sehen, daß die Gesamtmasse unverändert geblieben ist. Deshalb wird zum Übergang von A_1 zu A_2 dieselbe Arbeit erforderlich sein wie zum Übergang von A_0 zu A_1, nämlich $\frac{h\nu_0\varphi}{nc^2}$ Erg.

Im Punkte A_1 haben wir

$$h\nu_1 = h\nu_0 - \frac{h\nu_0\varphi}{nc^2},$$

oder

$$\nu_1 = \nu_0\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Im Punkte A_2:

$$h\nu_2 = h\nu_1 - \frac{h\nu_0\varphi}{nc^2} = h\nu_0 - \frac{2h\nu_0\varphi}{nc^2},$$

oder

$$\nu_2 = \nu_0\left(1 - \frac{2\varphi}{nc^2}\right).$$

Im Punkte A_3:

$$\nu_3 = \nu_0\left(1 - \frac{3\varphi}{nc^2}\right)$$

usw. Endlich im Punkte A_n:

$$\nu_n = \nu_0\left(1 - \frac{n\varphi}{nc^2}\right) = \nu_0\left(1 - \frac{\varphi}{c^2}\right). \tag{7}$$

Ist $\varphi = c^2$, so erhalten wir aus (7):

$$\nu_n = \nu_0\left(1 - \frac{c^2}{c^2}\right) = 0.$$

Wir sehen, daß die Frequenz sich jetzt nach einem ganz anderen Gesetz ändert als im vorigen Falle.

Da die Gesamtmasse des Energiequantums bei seiner Bewegung unverändert bleibt, so beträgt die zum Übergang von A_0 bis A_n erforderliche Arbeit $\frac{h\nu_0\varphi}{c^2}$ Erg. Ist $\varphi = c^2$, so wird diese Arbeit gleich $\frac{h\nu_0 c^2}{c^2} = h\nu_0$, also gleich dem anfänglichen Energiequantum selbst. Genau derselben Ansicht ist auch Pokrowski*. Also nimmt Pokrowski stillschweigend an, daß die potentielle Gravitationsenergie der Gravitationswirkung unterworfen sei und an dem Energiequantum „hafte".

Mag ein materieller Körper, dessen Ruhemasse gleich m_0 ist, sich im Punkte A_0 (mit dem Gravitationspotential $-\varphi$) befinden. Teilen wir

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 589, 1928.

diesem Körper die kinetische Energie E mit, welche gerade genügt, um den Körper von A_0 nach A_n (wo das Gravitationspotential gleich Null ist) zu überführen. Durch die Zuführung der kinetischen Energie wird die anfängliche Masse des Körpers gleich $m_0 + \frac{E}{c^2}$. Bei der Bewegung nimmt die kinetische Energie ab und die potentielle Gravitationsenergie zu. Wir wollen mit Pokrowski annehmen, daß die ganze potentielle Gravitationsenergie am betreffenden Körper „haftet". Dann bleibt die Gesamtmasse des Körpers unverändert, und bei seiner Bewegung von A_0 bis A_n wird eine Arbeit von $\left(m_0 + \frac{E}{c^2}\right)\varphi$ Erg geleistet. Diese Arbeit muß der anfänglichen kinetischen Energie E gleich sein, was zur Gleichung

$$E = \left(m_0 + \frac{E}{c^2}\right)\varphi$$

führt. Daraus ergibt sich

$$E = \frac{m_0 c^2 \varphi}{c^2 - \varphi}. \tag{8}$$

Bei kleinen Werten von φ geht (8) in $E = m_0 \varphi$ über, wie es auch zu erwarten war. Ist $\varphi = c^2$, so erhalten wir $E = \infty$. Bei $\varphi > c^2$ wird E negativ, was sinnlos ist.

Die Gleichung (8) kann natürlich auch angewendet werden, wenn der Körper sich von A_n nach A_0 bewegt. Mag z. B. das Gravitationspotential an der Oberfläche eines Himmelskörpers $-c^2$ betragen. Fällt ein Körper, dessen „materielle" Masse gleich m_0 ist, aus unendlicher Entfernung auf unseren Himmelskörper, so muß er nach (8) eine unendlich große kinetische Energie erhalten, was natürlich unmöglich ist.

Wir nehmen jetzt an, daß das Gravitationspotential nicht an der Oberfläche, sondern im Zentrum des Himmelskörpers den Wert $-c^2$ hat. In diesem Falle könnte man sich vorstellen, daß ein vertikaler Schacht bis zum Zentrum des Himmelskörpers gegraben sei. Fällt ein Körper aus der Unendlichkeit in diesen Schacht, so erhält er an seinem Boden eine unendlich große kinetische Energie. Wir kommen daher zu dem Schluß, daß in keinem Punkte der Welt, selbst nicht im Zentrum der dichtesten und massivsten Sterne, das Gravitationspotential den Wert $-c^2$ erreichen kann. Natürlich ist diese Schlußfolgerung nur dann richtig, wenn die ganze potentielle Gravitationsenergie an dem bewegten Körper „haftet". Dies scheint mir aber etwas zweifelhaft zu sein; jedenfalls halte ich es für unbewiesen.

Wenn unendlich zerstreute Materie von der Gesamtmasse M (wobei die Masse der potentiellen Gravitationsenergie mit eingerechnet ist) sich zu einer homogenen Kugel vom Radius r zusammenballt, so ist die frei werdende Energie bekanntlich gleich

$$E = \frac{3KM^2}{5r}, \tag{9}$$

wo K die Gravitationskonstante bedeutet. In meinem vorigen Artikel über Pokrowskis Theorie setzte ich voraus, daß bei der Zusammenballung der Materie ihre Masse M konstant bleibt. Jetzt will ich diese (natürlich unrichtige) Voraussetzung fallen lassen.

Wir bezeichnen die anfängliche Masse unseres Sternes durch M_∞, die endgültige Masse durch M_r. Die vom Stern während seiner „Lebenszeit" ausgestrahlte Masse ist gleich $M_\infty - M_r$.

Mag der Radius des Sternes sich von x bis $x - dx$ verringern, so ist die dabei frei werdende Energiemenge gleich

$$\frac{3KM^2}{5}\left(\frac{1}{x - dx} - \frac{1}{x}\right),$$

oder

$$\frac{3KM^2\,dx}{5x^2}\ \text{Erg}.$$

Die eine Hälfte dieser Energie mag nun im Stern verbleiben, die andere Hälfte werde ausgestrahlt. Die Masse dieser ausgestrahlten Energie bezeichnen wir durch dM. Dann haben wir

$$dM = \frac{1}{2}\cdot\frac{3KM^2\,dx}{5x^2}\cdot\frac{1}{c^2},$$

oder

$$\frac{dM}{M^2} = \frac{3K}{10c^2}\cdot\frac{dx}{x^2}.$$

Die Integration ergibt:

$$\int_{M_r}^{M_\infty}\frac{dM}{M^2} = \frac{3K}{10c^2}\int_r^\infty\frac{dx}{x^2},$$

oder

$$\frac{1}{M_r} - \frac{1}{M_\infty} = \frac{3K}{10c^2r}. \tag{10}$$

Nun ist $\frac{4}{3}\pi r^3\varrho = M_r$, also $r = \left(\frac{3M_r}{4\pi\varrho}\right)^{1/3}$. Führt man diesen Wert in (10) ein, so erhält man

$$\frac{1}{M_r} - \frac{1}{M_\infty} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}\cdot\frac{3K}{10c^2}\cdot\frac{\varrho^{1/3}}{M_r^{1/3}}.$$

Dies ergibt, wenn man $c = 2{,}99796 \cdot 10^{10}$ und $K = 6{,}664 \cdot 10^{-8}$ setzt*:

$$\frac{1}{M_r} - \frac{1}{M_\infty} = 3{,}58565 \cdot 10^{-29} \left(\frac{\varrho}{M_r}\right)^{1/3}. \tag{11}$$

Nach Pokrowski kann die maximale mögliche Dichte gleich $\varrho = 4 \cdot 10^{13 \pm 1}$ angenommen werden**. Wenn wir $\varrho = 4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ in (11) einführen, so erhalten wir

$$\frac{1}{M_r} - \frac{1}{M_\infty} = 1{,}2263 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{1}{M_r^{1/3}}. \tag{12}$$

Diese Gleichung gestattet uns, aus der gegebenen Anfangsmasse M_∞ des Sternes seine endgültige Masse M_r zu berechnen. Jedoch ist der umgekehrte Weg bequemer: aus der endgültigen Masse des Sternes seine Anfangsmasse abzuleiten. Resultate solcher Berechnungen sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. In der dritten Spalte ist der während der Lebenszeit des Sternes ausgestrahlte Bruchteil seiner anfänglichen Masse aufgeführt.

Tabelle 1.

Masse des Sternes am Anfang seiner Entwicklung	Masse des Sternes am Ende seiner Entwicklung	Der während der „Lebenszeit" des Sternes ausgestrahlte Bruchteil seiner anfänglichen Masse
$1{,}0006 \cdot 10^{31}$ g	$1{,}0000 \cdot 10^{31}$ g	0,00057
$1{,}0026 \cdot 10^{32}$	$1{,}0000 \cdot 10^{32}$	0,00264
$1{,}0124 \cdot 10^{33}$	$1{,}0000 \cdot 10^{33}$	0,01226
$1{,}0604 \cdot 10^{34}$	$1{,}0000 \cdot 10^{34}$	0,05692
$1{,}3591 \cdot 10^{35}$	$1{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,26419
$3{,}4445 \cdot 10^{35}$	$2{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,41937
$6{,}6599 \cdot 10^{35}$	$3{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,54954
$1{,}1966 \cdot 10^{36}$	$4{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,66572
$2{,}1978 \cdot 10^{36}$	$5{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,77250
$4{,}7002 \cdot 10^{36}$	$6{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,87235
$2{,}1060 \cdot 10^{37}$	$7{,}0000 \cdot 10^{35}$	0,96676
$1{,}2565 \cdot 10^{38}$	$7{,}3000 \cdot 10^{35}$	0,99419
$1{,}9904 \cdot 10^{39}$	$7{,}3600 \cdot 10^{35}$	0,99963
$9{,}5960 \cdot 10^{40}$	$7{,}3640 \cdot 10^{35}$	0,99999
∞	$7{,}3641 \cdot 10^{35}$	1,00000

Ist $M_\infty = \infty$, so erhalten wir aus (12):

$$\frac{1}{M_r} = 1{,}2263 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{1}{M_r^{1/3}},$$

oder

$$M_r = 7{,}3641 \cdot 10^{35}\,\mathrm{g}.$$

* P. R. Heyl, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 605, 1927.
** G. I. Pokrowski, l. c.

Sollte M_r größer sein als diese Zahl, so würde die Gleichung (12) für M_∞ einen negativen Wert ergeben, was sinnlos ist. Daraus folgt, daß die endgültige Masse eines Sternes immer kleiner sein muß als $7{,}3641 \cdot 10^{35}$ g.

Es ist jedoch zu beachten, daß es unmöglich ist, für die ganze Masse des Sternes eine gleichmäßige Dichte von $4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ zu erreichen. Eine solche Dichte ist nur unter einem sehr hohen Drucke möglich, also nur im Innern des (nicht zu kleinen) Sternes. Aber immerhin ist es möglich, daß der größte Teil der Sternmasse in einem zentralen „Kern" von geringem Volumen und von sehr hoher Dichte konzentriert ist. Und dies mag vielleicht nicht nur bei Zwergsternen der Fall sein, sondern auch bei Riesensternen.

Wir haben die maximale mögliche Dichte gleich $4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$ gesetzt. Dies ist natürlich nur eine ganz rohe Schätzung, die möglicherweise nicht unbeträchtlich von der Wirklichkeit abweicht. Auch ist es kaum anzunehmen, daß der „Kern" des Sternes eine Kugel von gleichmäßig verteilter Dichte bildet. Deshalb werden die in der Tabelle aufgeführten Zahlen mehr oder weniger von der Wirklichkeit abweichen.

Bis jetzt wurde allgemein angenommen, daß die Kontraktionsenergie völlig unzureichend sei, um den Energieverlust des Sternes zu decken. So z. B. sagt Eddington über die Energiequelle der Sonne: „The energy obtainable from contraction is quite inadequate in view of the great age now attributed to the sun" *. Jetzt sehen wir, daß diese Ansicht unrichtig ist: die Kontraktionsenergie kann unter Umständen so groß sein, daß der Stern den größten Teil seiner anfänglichen Masse ausstrahlt. Dies wird verständlich, wenn man Gewicht und Masse nicht nur der gewöhnlichen Materie und der kinetischen Energie zuschreibt, sondern auch der potentiellen Gravitationsenergie selbst. Es kann dabei vorkommen, daß die Masse der potentiellen Gravitationsenergie den Hauptteil der anfänglichen Sternmasse ausmacht. Dann ist es aber auch gar nicht mehr verwunderlich, wenn der Stern während der Kontraktion den größten Teil seiner anfänglichen Masse ausstrahlt. In diesem Falle ist die Kontraktionsenergie so groß, daß es völlig überflüssig ist, noch irgend eine andere Energiequelle anzunehmen.

Zum Schluß möchte ich noch einen Druckfehler berichtigen, der sich in meinen vorigen Artikel über Pokrowskis Theorie eingeschlichen hat: auf S. 599 muß in der Formel (5) nicht $-M_1 c^4$, sondern $-M_1 c^2$ stehen.

---

* A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, S. 289. Cambridge 1926.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist mir der Artikel von E. C. Stoner über die Grenzdichte der weißen Zwergsterne zugänglich geworden*. Stoner hat eine Formel aufgestellt, wonach die maximale mögliche Dichte eines Sternes aus seiner Masse berechnet werden kann. Bei der Ableitung dieser Formel ignoriert aber Stoner die Veränderlichkeit der Elektronenmasse. Stoners Formel kann daher nur bei sehr kleinen Himmelskörpern angewandt werden; bei Sternen hingegen von der Masse unserer Sonne führt sie zu gröblich falschen Resultaten. Ich gedenke in einem späteren Artikel auf Stoners Theorie näher einzugehen.

* Edmund C. Stoner, Phil. Mag. (7) 7, 63, 1929. Obgleich dieser Artikel schon im Januar erschienen ist, konnte ich ihn nicht rechtzeitig benutzen, da das betreffende Heft erst Ende April in Dorpat eintraf.

Wärmegleichgewicht und Temperatur.

Von **E. Wertheimer** in Bielefeld.

(Eingegangen am 16. April 1929.)

Ein bereits früher abgeleitetes Resultat, daß sich die Temperatur eines Gases nicht kinetisch, sondern nur elektromagnetisch definieren läßt, wird durch zwei weitere Beweise gestützt: erstens durch den Nachweis, daß thermodynamisches Wärmegleichgewicht zwischen einem Quecksilberthermometer und der atmosphärischen Luft erfahrungsgemäß nur dann vorhanden ist, wenn die Luft im Strahlungsgleichgewicht mit einem schwarzen Körper steht; zweitens durch den Nachweis, daß der zweite Hauptsatz Strahlungsgleichgewicht des Gases mit einem schwarzen Körper verlangt, weil sonst erfahrungsgemäß bei einem reversiblen Prozeß nicht

$$dS = \frac{q}{T} = \frac{dE + p\,dV}{T}$$

zu sein braucht.

§ 1. Einleitung. Vor einiger Zeit habe ich gezeigt*, daß sich die thermodynamische Temperatur eines Gases nur elektromagnetisch definieren läßt, d. h. durch die Strahlungsenergie des Raumes, in dem sich das Gas befindet. Spezieller sagt diese Behauptung das Folgende aus:

Befindet sich ein Gas in einem geschlossenen Gefäß im Strahlungsgleichgewicht mit den schwarzen Wänden, so senden diese schwarzen Wände Strahlung (ψ) ihrer Eigentemperatur (T)

$$\psi = \frac{c}{4}\,a\,T^4 = \frac{c}{4}\int_0^\infty \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}\,d\nu\;\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2\,.\,\text{sec}} \qquad (1)$$

in das Gefäß hinein. Da sie die gleiche Strahlung von der Oberfläche des Gases zurückerhalten, ist hierdurch auch die Temperatur des Gases bestimmt. Man kann demnach sagen: immer dann, wenn die Strahlung (ψ) gemäß der Gleichung (1) von der Oberfläche des Gases ausgeht, hat das Gas die Temperatur (T).

Nach dieser Anschauung sind die schwarzen Gefäßwände von konstanter Temperatur zwar erforderlich, damit sich in dem Gase eine thermodynamische Temperatur ausbilden kann; sie sind aber nicht zur Definition dieser Temperatur notwendig. Hierzu kann man eine Zustandsgröße des Gases selbst, nämlich die von der Oberfläche ausgehende Strahlung (ψ) benutzen.

Einen ganz anderen Standpunkt nimmt bekanntlich die kinetische Theorie der Gase ein. Sie behauptet:

---

* ZS. f. Phys. **32**, 596, 1925.

Befindet sich ein Gas in einem geschlossenen Gefäß von der Eigentemperatur (T) im Wärmeleitungsgleichgewicht mit den Wänden*, so ist seine translatorische Bewegungsenergie (L) durch die Gleichung

$$L = \frac{3}{2}\frac{RT}{M} \tag{2}$$

gegeben. Diese Behauptung läßt sich umkehren**. Man kann aus der Größe der Bewegungsenergie eines Gases seine Temperatur nach der Gleichung (2) berechnen. Zwei Gase von gleicher Bewegungsenergie besitzen die gleiche Temperatur.

Man sieht den grundsätzlichen Unterschied gegenüber der Anschauung (1). Von Wärmestrahlung ist hier gar nicht die Rede. Statt dessen ist es die Bewegungsenergie (L), welche zur Definition der Temperatur des Gases herangezogen wird.

Von einem allgemeineren Standpunkt aus kann man den Unterschied auch wie folgt formulieren: nach der Anschauung (1) ist das Strahlungsgleichgewicht, nach der Anschauung (2) das Wärmeleitungsgleichgewicht mit einem festen Körper notwendig und hinreichend für die Temperaturgleichheit von Gas und festem Körper.

Es ist nun ein merkwürdiges Zusammentreffen, daß die bekanntesten theoretischen Beweise für die kinetische Anschauung der Gleichung (2) gerade von denselben beiden Physikern stammen, welche auch die Beweise für die elektromagnetische Gleichung (1) gefunden haben, nämlich von Boltzmann und Planck***. Bei dem großen Ansehen, das die Namen dieser beiden Forscher genießen, sollte man annehmen, daß beide Anschauungen (1) und (2) richtig und demnach miteinander verträglich sind. Da ich nicht zu diesem Resultat gelangen konnte, erschien es mir wünschenswert, den bereits l. c. für die Anfechtbarkeit der Anschauung (2) gebrachten Beweis durch eine weitere Untersuchung zu stützen. Es zeigte sich, daß sich das Problem durch allbekannte Erfahrungstatsachen klären läßt, wenn man sich mit der Physik der Atmosphäre, speziell mit der Lufttemperatur, beschäftigt. Mit Hinblick auf die große Bedeutung, die dem Temperaturbegriff in der Physik zukommt, sei gestattet, die bereits

---

* Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, I. Teil, S. 52—53, II. Teil, S. 16, § 8.

** Siehe auch O. E. Meyer, Gastheorie, 2. Aufl., S. 62—63; W. Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 205.

*** Die Gleichung (2) wird bekanntlich auch von Planck in seiner Strahlungstheorie abgeleitet, und zwar in der 1. Aufl. klassisch, in den späteren Auflagen quantentheoretisch. Vgl. 5. Aufl., Gleichung (214).

anderweitig* in ihren meteorologischen Konsequenzen untersuchten Ergebnisse hier, soweit sie das obige Problem betreffen, darzustellen.

§ 2. Wärmegleichgewicht von Gas und festem Körper. Die Grundlage der Thermodynamik bildet bekanntlich die Erfahrungstatsache, daß von zwei sich berührenden Körpern der wärmere so lange Wärme an den kälteren abgibt, bis ein Gleichgewichtszustand, das Wärmegleichgewicht vorhanden ist. Dann haben die beiden Körper die gleiche Temperatur und umgekehrt: zwei Körper von gleicher Temperatur stehen im Wärmegleichgewicht**. Diese Grundanschauung versagt erfahrungsgemäß, wenn man mit einem festen Körper, z. B. mit einem Quecksilberthermometer, die Temperatur einer gasförmigen Substanz, z. B. der atmosphärischen Luft, messen will. Dann kann man bei dem gleichen Wärmezustand der Atmosphäre ganz verschiedene Temperaturangaben des Thermometers erhalten, je nachdem die Oberfläche der Thermometerkugel spiegelnd oder rauh, weiß oder schwarz ist. Wird die Kugel überdies von direkter Sonnenstrahlung getroffen, so verliert die Angabe des Thermometers jeden Wert.

Man kann nun aus der täglichen Erfahrung entnehmen, worauf diese Erscheinungen zurückzuführen sind. Das Thermometer steht nicht nur durch Wärmeleitung im Wärmeaustausch mit den anprallenden Luftmolekeln, sondern auch im Strahlungsaustausch mit allen festen Körpern, deren Strahlung auf das Thermometer fällt. Der stationäre Zustand des Thermometers, der sich schließlich einstellt, wird somit durch zwei verschiedene, voneinander unabhängige Ursachen hervorgerufen. Wie eine einfache Überlegung zeigt, sind unter diesen Umständen vier verschiedene Gleichgewichtszustände zwischen Thermometer und Umgebung denkbar, nämlich die folgenden:

Erster Fall: Leitungsgleichgewicht und gleichzeitig Strahlungsgleichgewicht zwischen Thermometer und Umgebung. Dies ist das thermodynamische Wärmegleichgewicht.

Zweiter Fall: Stationärer Zustand des Thermometers, jedoch weder Leitungs- noch Strahlungsgleichgewicht, sondern nur in Summa Wärmegleichgewicht zwischen Thermometer und Umgebung. Bei den Temperaturmessungen der Atmosphäre liegt strenggenommen fast immer dieser Fall vor.

Dritter Fall: Leitungsgleichgewicht zwischen Thermometer und umgebender Luft bei fehlendem Strahlungsgleichgewicht. Da man den

* Meteorol. ZS. 12, 457, 1928. Teilweise wird eine Wiederholung des dort Gesagten der Vollständigkeit halber wünschenswert sein.

** M. Planck, Thermodyn. § 2 und 3.

Einfluß der Wärmestrahlung auf die Thermometerkugel experimentell fast gänzlich ausschalten kann, läßt sich dieser praktisch wichtige Fall annähernd realisieren.

Der vierte Fall: Strahlungsgleichgewicht zwischen Thermometer und Umgebung bei Ausschaltung der Wärmeleitung ist nur im Vakuum herzustellen und wird im folgenden nur gelegentlich gestreift werden.

Die Untersuchung dieser Gleichgewichtszustände ermöglicht es, eine Entscheidung über die in § 1 aufgeworfene Frage nach der Gültigkeit der Anschauungen (1) und (2) zu treffen.

§ 3. Wärmeleitungsgleichgewicht zwischen Thermometer und Umgebung bei Ausschaltung der Strahlungswirkungen. Wir beginnen mit dem einfachen Fall, daß die Einwirkung der Wärmestrahlung der Atmosphäre auf das Thermometer experimentell vernachlässigt werden darf und sich demnach die Temperatur des Thermometers praktisch nur durch Wärmeleitung herstellt*. Wie üblich, wird hierbei angenommen, daß Wärmeleitung in einem Gase dadurch erfolgt, daß durch die umherschwirrenden Molekeln Energie von einem Ort zum andern transportiert wird. Dann besteht zwischen der Energie der translatorischen Molekelbewegungen (L) und der Temperatur des Thermometers (T_{Hg}) gemäß den Anschauungen der kinetischen Theorie die Beziehung**

$$L = \frac{3}{2}\frac{R}{M} T_{Hg} \tag{3a}$$

oder angenähert

$$ML = 3\, T_{Hg}\,\text{cal}. \tag{3b}$$

Die Bewegungsenergie läßt sich demnach durch die Quecksilbertemperatur messen***.

Wir führen jetzt den üblichen Begriff der „Lufttemperatur" ein und nennen sie Θ. Sie ist definiert durch die Angabe eines Quecksilberthermometers, mit dem sich die Luft im Wärmeleitungsgleichgewicht,

---

* Im täglichen Leben begnügt man sich damit, ein im „Schatten" aufgehängtes Thermometer mit natürlichem Quecksilberspiegel zu benutzen. In der Meteorologie werden besondere Vorsichtsmaßregeln verlangt. Vgl. J. v. Hann und R. Süring, Meteorologie, 4. Aufl., S. 32—33.

** Eine Ableitung der Gleichung (3a) befindet sich Meteorol. ZS. l. c. S. 461—462.

*** Da außerdem noch der Druck (p) durch ein Barometer gemessen werden kann, ist die Kenntnis der Bewegungsenergie für die Meteorologie von großer Bedeutung. Man hat zwei Zustandsgrößen (p und L) der Luft, welche über die kinetischen Vorgänge in der Atmosphäre Auskunft geben.

jedoch im allgemeinen nicht im Strahlungsgleichgewicht befindet*. Es ist demnach einfach

$$\Theta = T_{Hg} \tag{4}$$

und gemäß der Gleichung (3 b)

$$ML = 3\Theta \text{ cal}. \tag{3c}$$

Hierdurch hat man die Möglichkeit, die Bewegungsenergie anstatt in Kalorien in Grad Celsius auszudrücken, was anschaulicher ist. Spricht man z. B. anstatt von einer Bewegungsenergie von 900 cal von einer Lufttemperatur von 27° C, so bedeutet dies, daß die Bewegungsenergie ebenso groß ist, wie sie bei einer wahren Temperatur von 27° C sein würde. Das ist offenbar völlig einwandfrei.

Die kinetische Theorie geht aber laut der Anschauung (2) weiter Sie behauptet, daß die Temperatur Θ mit der wahren Temperatur der Luft T identisch ist, daß zwei Gase von der gleichen Temperatur Θ, d. h. von der gleichen Bewegungsenergie L, dieselbe wahre Temperatur T besitzen. Oder allgemeiner: aus dem Leitungsgleichgewicht mit einem festen Körper von der Temperatur T soll sich in allen Fällen die wahre Temperatur des Gases T ergeben.

In Übereinstimmung mit dieser kinetischen Anschauung ist es üblich, die „Lufttemperatur" Θ als wahre Temperatur zu betrachten**. Das heißt: die „Lufttemperatur", welche nach der Gleichung (3c) nur eine kinetische Eigenschaft der Luftmolekeln, nämlich die Größe ihrer Bewegungsenergie, angibt, soll gleichzeitig eine thermische Eigenschaft der Atmosphäre, nämlich die Temperatur der Luftmasse, darstellen. Und doch weiß man aus der täglichen Erfahrung, daß die hierbei ganz vernachlässigte Sonnenstrahlung für den Wärmezustand der Atmosphäre von sehr großer Bedeutung ist. Sie beeinfußt zweifellos das Wärmegefühl des menschlichen Körpers und die Angabe eines jeden Meßinstruments. Tatsächlich kann man einem offenbaren Widerspruch mit der Erfahrung auch nur dadurch entgehen, daß man (ohne thermodynamische Begründung) ein Messen der Temperatur „im Schatten" (nicht in der Sonne) vorschreibt.

In Übereinstimmung mit dieser kinetischen Anschauungsweise (2) ist ferner eine Behauptung, welche sich auf die Änderung der Temperatur

---

* Vgl. J. v. Hann und R. Süring, l. c. S. 30.

** Es geschieht dies nicht nur im täglichen Leben, sondern auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen, indem man auf die kinetischen Vorgänge in der Atmosphäre ohne weiteres den zweiten Hauptsatz und die Gasgleichung, welche beide das Vorhandensein einer thermodynamischen Temperatur zur Voraussetzung haben, anwendet.

mit dem Abstand vom Erdboden bezieht. Man sagt, daß die Temperatur der Luft allgemein mit der Höhe abnimmt. Selbst am Äquator auf der Tagseite der Erde soll die Temperatur in dieser Weise sinken, so daß sie in einigen Kilometern Höhe unter den Gefrierpunkt fällt. Auch hier soll die (äußerst intensive) Sonnenstrahlung für die Temperatur ganz bedeutungslos sein.

Offenbar werden bei dieser kinetischen Anschauung (2) die beiden thermodynamischen Grundbegriffe, Energie und Temperatur, in unzulässiger Weise miteinander verwechselt.

Es ist richtig, daß die Wärmestrahlung der Atmosphäre selbst bei intensiver Sonnenstrahlung den Energieinhalt einer Luftmasse nur ganz unwesentlich vergrößert und bei einer Messung des Energieinhalts vernachlässigt werden darf. Es widerspricht jedoch der Erfahrung, daß sie für die Temperatur der Luftmasse bedeutungslos ist.

Es ist richtig, daß die Bewegungsenergie der Luftmolekeln mit der Entfernung vom Erdboden abnimmt*. Unrichtig ist, daß die Temperatur der Luftmasse gleichzeitig abnimmt.

Richtig ist, daß man die Bewegungsenergie der Luftmolekeln und damit indirekt ihren Energieinhalt durch ein Thermometer messen kann, wenn man es ausreichend gegen den Einfluß der Strahlung schützt. Richtig ist, daß man die auf diese Weise gemessene „Lufttemperatur“ Θ als anschauliche Maßzahl für die Größe der kinetischen Bewegungsenergie betrachten darf. Unrichtig ist, daß die „Lufttemperatur“ mit der wahren Temperatur der Luftmasse oder, wie man besser zur Vermeidung von Mißverständnissen sagen wird, mit der wahren Temperatur der Atmosphäre identisch ist.

Zusammenfassend kann man sagen: Die thermodynamische Grundanschauung, daß zwei in Berührung stehende Substanzen ihre Temperaturen ausgleichen, versagt erfahrungsgemäß, wenn es sich um ein Quecksilberthermometer und die atmosphärische Luft handelt. Das Wärmeleitungsgleichgewicht von Thermometer und Luft gewährleistet keine gleiche Temperatur. Ferner ist die kinetische Anschauung (2), daß sich aus der Bewegungsenergie eines Gases ohne Rücksicht auf die vorhandene Wärmestrahlung seine Temperatur berechnen läßt, mit der täglichen Erfahrung im Widerspruch.

§ 4. Stationärer Zustand des Thermometers bei fehlendem Strahlungs- und Leitungsgleichgewicht. Bei der Definition der

* Konvektives Gleichgewicht der Luft vorausgesetzt.

„Lufttemperatur" im vorigen Paragraphen wurde vorausgesetzt, daß die in der Luft vorhandene Wärmestrahlung die Temperaturangabe des Thermometers nicht beeinflußt. Nur dann ist laut Definition die „Lufttemperatur"

$$\Theta = T_{Hg}.$$

Dieser Grenzfall läßt sich in der Praxis nur annähernd realisieren. Tatsächlich ist stets ein größerer oder kleinerer Einfluß der Strahlung auf das Thermometer vorhanden. Bezeichnet man diesen Einfluß mit F, so ist demnach laut Definition

$$F = T_{Hg} - \Theta. \tag{5}$$

Ein einfaches Beispiel sei einer Arbeit von H. Hausen* entnommen, der die „Lufttemperatur" in geschlossenen Räumen untersucht hat. Er fand in einem geheizten Zimmer, dessen Wände eine Temperatur von 10° C hatten, bei einer „Lufttemperatur" von 20° C

$$T_{Hg} = 17{,}26^{\circ}\,\mathrm{C},$$

demnach

$$F = -2{,}74^{\circ}\,\mathrm{C}.$$

Dieser spezielle Wert von F ist selbstredend keine für den betrachteten Fall feststehende Größe. Er gilt vielmehr nur für das von Hausen benutzte Thermometer bei Atmosphärendruck. Man kann F variieren, indem man etwa die Thermometerkugel vergoldet oder mit Ruß schwärzt. Man kann auch F dadurch ändern, daß man die Luft in dem Zimmer durch Auspumpen verdünnt. In dem ersten Falle wird bei konstanter Wärmeleitung der Einfluß der Strahlung auf das Thermometer, im zweiten Falle bei konstanter Strahlung der Einfluß der Leitung auf das Thermometer verändert. Wir wollen untersuchen, was wir hieraus für unser Problem entnehmen können.

Das Zimmer sei gegen die Außenwelt luftdicht abgeschlossen und die Luft werde ausgepumpt. Hierbei sollen die Wände stets die Temperatur 10° C und die Umgebung des Thermometers die „Lufttemperatur" 20° C behalten**. Dann wird mit abnehmender Luftdichte die Temperatur (T_{Hg}) des Thermometers sinken. Bei der Annäherung an den idealen Grenzfall, das absolute Vakuum, wird die Temperatur (T_{Hg}) der Wandtemperatur von 10° C nahekommen und die Größe F demnach nahezu den Wert (— 10° C) erreichen.

---

* ZS. f. techn. Phys. **5**, 178, 1924.

** Ungleichheit von „Lufttemperatur" und Wandtemperatur ist in einem großen Zimmer bekanntlich fast immer vorhanden, da der Übergang in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand sehr viel Zeit erfordert.

Wir stellen nun die Frage: welches ist vor und bei dem Auspumpen der Luft die wahre Temperatur in dem Zimmer? Die thermodynamische Definition durch das Wärmegleichgewicht versagt offenbar völlig, wenn, wie hier, Wärmegleichgewicht von Thermometer und Umgebung bei fehlendem Strahlungsgleichgewicht und fehlendem Leitungsgleichgewicht vorhanden ist.

Nach der üblichen Anschauung (2) ist die „Lufttemperatur" Θ von 20° C stets die wahre Temperatur und die Größe F wird deshalb als „Strahlungsmeßfehler" bezeichnet *.

Dann ergibt sich, daß man die wahre Temperatur von 20° C zusammen mit den Luftmolekeln aus dem Zimmer fast vollständig hinauspumpen kann, und es verbleibt schließlich anstatt einer Temperatur nur noch eine Fehlerquelle bzw. der Strahlungsmeßfehler in dem Zimmer.

Im Gegensatz hierzu behauptet die elektromagnetische Anschauung (1):

Als wahre Zimmertemperatur kann in allen Fällen nur die Temperatur der Wände, im vorliegenden Falle 10° C, in Betracht kommen. Das Fehlen oder Vorhandensein von ponderabler Materie (Luftmolekeln) in dem Zimmer ändert hieran nichts. Allerdings kann, wie im vorliegenden Falle, die Bewegungsenergie größer oder auch kleiner als

$$3\,(273 + 10)\ \text{cal pro Mol}$$

sein, wie sich durch ein gegen Strahlung geschütztes Thermometer feststellen läßt. Dann ist aber kein thermodynamisches Gleichgewicht und keine thermodynamische Temperatur in dem Zimmer vorhanden. Denn wenn man eine feste Wand derart durch das Zimmer legt **, daß das Thermometer einen Teil dieser Wand bildet, so wird diese Wand eine andere Temperatur als 10° C besitzen, und die Bedingung (1) ist nicht mehr erfüllt.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Anschauung (1) richtig, die Anschauung (2) falsch ist.

§ 5. Das thermodynamische Wärmegleichgewicht. Die am Schlusse des vorigen Paragraphen für das Vorhandensein einer wahren Temperatur gefundene Bedingung, daß die Wandtemperatur und die „Lufttemperatur" in dem Zimmer identisch sind, ist zwar notwendig, aber noch nicht hinreichend. Damit ein in dem Zimmer befindliches Quecksilberthermometer bei beliebiger Farbe und Oberflächenbeschaffenheit

* Vgl. die Arbeit von H. Hausen.

** Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, § 34.

der Kugel in allen Fällen die gleiche Temperatur, wie die Wände, zeigt*, ist noch eine weitere Bedingung zu erfüllen. Es darf keine Strahlung irgendwelcher Körper, welche wärmer oder kälter als die Wände sind**, auf das Thermometer fallen. Hierzu ist erforderlich, daß die Wände des Zimmers für Strahlung undurchsichtig sind, also auch keine Fenster in dem Zimmer vorhanden sind. Außerdem verlangt die Theorie der Wärmestrahlung*** das Vorhandensein eines schwarzen Körpers in dem Zimmer. Dieser Bedingung wurde bei der Anschauung (1) durch die Forderung von schwarzen Wänden genügt. Indem man die integrale schwarze Strahlung dieser Wände durch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz darstellt und annimmt, daß die spektrale Strahlung durch das Plancksche Gesetz erfahrungsgemäß richtig wiedergegeben wird, gelangt man nunmehr zur Anschauung (1). Immer dann, wenn das Gas im Strahlungsgleichgewicht mit den schwarzen Wänden steht, sendet es schwarze Strahlung von seiner Oberfläche aus und hat die durch die Gleichung (1) angegebene Temperatur. Hiermit ist die Anschauung (1) aus der Erfahrung bewiesen.

§ 6. Die thermodynamische Temperatur eines Gases nach den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik. Die in den vorigen Paragraphen (3 bis 5) aus der Erfahrung entnommenen Resultate sollen nunmehr auch aus den beiden Hauptsätzen theoretisch abgeleitet werden.

a) Der erste Hauptsatz. Zunächst benötigt man den ersten Hauptsatz, um die Energiegrößen der Luft zu präzisieren.

Man denke sich zu diesem Zwecke aus der Atmosphäre eine beliebige Menge Luft abgesondert und in einem passenden zylindrischen Untersuchungsgefäß untergebracht. Die eine Kopfwand des Zylinders sei fest, die andere bestehe aus einem beweglichen Kolben, gegen den von außen die Atmosphäre mit dem Druck (p) drückt. Das durch Zylinderwände und Kolben eingeschlossene Volumen (V), welches von der zu untersuchenden Luft erfüllt ist, heiße der Luftraum, der Energieinhalt dieses Raumes sei mit E bezeichnet.

Erfahrungsgemäß setzt sich dann diese Energie (E) aus zwei Teilen zusammen, nämlich aus der Körperenergie (U) der Luftmolekeln, welche nach der üblichen Anschauung in dem Luftraume umherschwirren, und der Wärmestrahlung (Vu), welche sich überall befindet und sich auf

* Merkmal für das Vorhandensein einer wahren Temperatur.

** Beispielsweise die Körperstrahlung des Beobachters oder das diffuse Tageslicht, von intensiveren Lichtquellen (Sonnenstrahlung) ganz abgesehen.

*** M. Planck, l. c. § 49 und 50.

keine Weise experimentell von den Luftmolekeln gänzlich trennen läßt. Es ist demnach in allen Fällen

$$E = U + Vu. \tag{6}$$

Man nehme nun mit der Luft in dem Luftraume eine Zustandsänderung vor. Und zwar denke man sich dem Luftraume von außen die kleine Wärmemenge (q) zugeführt. Dies hat zur Folge, daß sich die Luft durch Erwärmung ausdehnt und der Kolben zurückgeschoben wird. Es wird demnach nicht nur die Energie (E) in dem Luftraume um den kleinen Betrag (dE) vermehrt, sondern auch das Volumen (V) um den kleinen Betrag (dV) vergrößert, wobei die Arbeit (pdV) geleistet wird. Dann ist nach dem ersten Hauptsatz

$$q = dE + pdV = d(U + Vu) + pdV, \tag{7}$$

d. h. die zugeführte Wärme (q) ist in dem Luftraume als Energievermehrung (dE) vorhanden, soweit sie nicht zur Leistung von Arbeit (pdV) verbraucht ist.

Die Gleichung (7) gilt nun ganz allgemein. Sie gilt auch dann, wenn lediglich eine kleine Menge Wärmestrahlung dem Luftraume zugeführt wird. Besteht das Untersuchungsgefäß aus Glas, so kann man die Gleichung (7) erfüllen, indem man das Tageslicht, direkte Sonnenstrahlung oder auch farbiges Licht in das Gefäß fallen läßt. Hierbei kann die Körperenergie (U) konstant bleiben und nur die Wärmestrahlung (Vu) wird vergrößert. Indem man in dieser Weise vorgeht, kann man die verschiedenen in der Atmosphäre vorhandenen Zustände, welche sich bei gleicher Körperenergie (U) nur durch die verschiedenen Werte der Wärmestrahlung (Vu) unterscheiden, in dem Untersuchungsgefäße experimentell reproduzieren. Immer gelten hierfür die Gleichungen (6 und 7).

Hiermit ist das Folgende festgestellt:

Zu der Energie (E) einer bestimmten Luftmasse gehört die Strahlungsenergie (Vu), welche sich in dem Raume, den die Luftmasse einnimmt, befindet. Es kommt nicht darauf an, woher die Strahlungsenergie rührt und ob sie von den Luftmolekeln absorbiert werden kann, sondern nur darauf, ob sie in dem betreffenden Raume vorhanden ist. Dies gilt immer dann, wenn die Energie (E) des ersten Hauptsatzes in Betracht kommt, demnach auch beim zweiten Hauptsatz, welcher die Energiegrößen des ersten Hauptsatzes mit der Temperatur in Zusammenhang bringt.

b) Der zweite Hauptsatz. Der zweite Hauptsatz

$$dS = \frac{q}{T} = \frac{dE + pdV}{T} = \frac{d(U + Vu) + pdV}{T} \tag{8}$$

sagt über den im vorigen Abschnitt betrachteten (reversiblen) Vorgang das Folgende aus:

Wird dem Luftraum die kleine Wärmemenge (q) zugeführt, so ist die Vergrößerung der Entropie (S) des Luftraumes der Wärmemenge (q) direkt und der absoluten Temperatur (T) des Luftraumes umgekehrt proportional.

Die Gleichung (8) gilt jedoch im Gegensatz zu der Gleichung (7) selbst bei dem betrachteten reversiblen Prozeß nicht etwa immer. Es wird dabei stillschweigend eine Voraussetzung gemacht, welche sich ohne weiteres aus der Gleichung (8) entnehmen läßt, indem man $q = 0$ setzt. Und das ist gerade der Punkt, auf den es in der vorliegenden Betrachtung ankommt.

Setzt man in der Gleichung (8)

$$q = 0,$$

so hat man

$$dS = 0. \tag{8a}$$

Es wird damit verlangt, daß die Entropie ihren Wert unverändert beibehält, solange dem Luftraum von außen keine Wärme zugeführt wird. Es darf demnach nicht etwa in dem Luftraum eine Entropievermehrung „von selbst" vor sich gehen können. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Entropie des Luftraumes bereits ein Maximum ist, da sie offenbar dann nicht mehr „von selbst" zunehmen kann*, d. h. wenn

$$\delta S = \frac{\delta E + p\delta V}{T} = 0, \tag{9}$$

oder, anders ausgedrückt, wenn sich der Luftraum im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es sei gestattet, dies an einem praktischen Beispiel zu erläutern.

Man denke sich die zu untersuchende Luft in einem Zimmer mit einem Fenster. Die Zimmerwände mögen die Temperatur 20° C haben, ebenso betrage die in üblicher Weise festgestellte „Lufttemperatur" 20° C. Ist das Fenster verdunkelt, so herrscht in dem Zimmer völlige Dunkelheit, da erfahrungsgemäß kein Körper bei 20° C sichtbares Licht emittiert.

Man lasse jetzt durch das Fenster von außen sichtbares Licht in das Zimmer fallen. Dann ist in dem Luftraum wegen dieses Überschusses von sichtbarem Licht kein stabiles Gleichgewicht mehr vorhanden. Verdunkelt man jetzt wiederum das Fenster, so verschwindet das sichtbare Licht „von selbst", indem es sich in dunkle Wärmestrahlung und Körper-

* Vgl. M. Planck, Thermodyn., § 150.

energie umwandelt. Diese Umwandlung, welche sich bei konstant bleibender Gesamtenergie (E) vollziehen kann, stellt eine Entropievermehrung dar und gilt hierfür deshalb

$$dS > 0 \quad \text{bei} \quad q = 0. \tag{8b}$$

Tatsächlich wird diese Entropievermehrung immer dann eintreten können, wenn Strahlung irgendwelcher Körper, die wärmer oder kälter als 20^0 C sind, in den Luftraum fällt. Denn sobald man die betreffende Strahlungsquelle ausschaltet, wird sich die in dem Zimmer vorhandene Energie (E) in einer anderen, nämlich in einer solchen Weise verteilen, wie es dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht. Da dieser Vorgang „von selbst" vor sich geht, so ist damit in allen Fällen eine Entropievermehrung verknüpft.

Wie man sieht, verlangt die Gleichung (8) wegen des speziellen Falles (8a), daß derartige Vorgänge ausgeschlossen sind. Diese Forderung ist erfüllt, wenn sich die Luft in einem Raume mit festen, für Strahlung undurchlässigen Wänden befindet, wobei noch das Vorhandensein eines schwarzen Körpers, mit dem das Gas im Strahlungsgleichgewicht stehen muß, notwendig ist. Denn dann wird die Strahlungsenergie (Vu) bei gegebener Gesamtenergie (E) einen ganz bestimmten Wert besitzen, womit auch die Körperenergie

$$U = E - Vu$$

bestimmt ist. Es genügt die Kenntnis einer der drei Größen (E, U oder Vu) bei gegebenem Volumen (V) zur Bestimmung der beiden anderen, wenn man die Bedingung hinzufügt, daß es entsprechend der Gleichung (9) der Gleichgewichtszustand sein soll. Geht man von einem solchen Gleichgewichtszustand zu einem zweiten über, so hat man die Möglichkeit, die thermodynamische Temperatur durch die Gleichung (8) mit anderen Zustandsgrößen der Luft in Zusammenhang zu bringen. Ist dagegen einer der beiden in Betracht kommenden Zustände kein Gleichgewichtszustand, so kann man ihm auch keine thermodynamische Temperatur (T) zuordnen. Selbst wenn die Energie (E), der Druck (p) und das Volumen (V) bekannt sind, bleibt die Entropie und die Temperatur unbestimmt *. Die Gleichung (8) ist nicht anwendbar.

Man kann zu diesem Resultat auch durch eine Überlegung anderer Art gelangen:

Bekanntlich wird bei allen theoretischen Betrachtungen die Voraussetzung gemacht, daß der Zustand eines gegebenen Gases oder Gas-

* Ebensowenig kann man aus der Bewegungsenergie (L) der Masseneinheit, d. h. aus der „Lufttemperatur", die wahre Temperatur der Luft ableiten.

gemisches durch zwei beliebige unabhängige Variable völlig bestimmt ist. Wie die tägliche Erfahrung lehrt, ist diese Voraussetzung nicht ohne weiteres zulässig. Denn befindet man sich beispielsweise auf einem Schneefeld, so kann es sehr warm oder sehr kalt sein, je nachdem direkte Sonnenstrahlung vorhanden ist oder nicht. Es sind demnach, selbst wenn zwei Variable, nämlich Druck und Luftdichte, gleich sind, unendlich viel verschiedene Zustände der Atmosphäre möglich. Es würde offenbar unrichtig sein, zu behaupten, daß sie alle identisch sind, und daß die Sonnenstrahlung auf die Temperatur in dem Raume über dem Schneefeld einflußlos ist, wo das Wärmegefühl des menschlichen Körpers das Gegenteil beweist. Eindeutig bestimmt ist vielmehr der Zustand der Atmosphäre in dem betrachteten Falle durch zwei Variable nur dann, wenn man die Bedingung stellt, daß keine überschüssige Sonnenstrahlung vorhanden sein soll. Präziser formuliert heißt dies, daß es der Gleichgewichtszustand sein soll, wie man ihn in der Thermodynamik durch die Gleichung (9) darstellt. Nur solche Zustände besitzen eine thermodynamische Temperatur und es ist der zweite Hauptsatz, die Gasgleichung usw., ohne weiteres auf sie anwendbar.

Hieraus läßt sich sofort entnehmen, daß in einem Zimmer, in dem die Wände wie bei der Hausenschen Untersuchung, eine von der „Lufttemperatur“ abweichende Temperatur besitzen, von einer thermodynamischen Temperatur der Luft nicht gesprochen werden kann. Denn die Bedingung (9) ist in dem Zimmer nicht erfüllt.

§ 7. **Folgerungen.** Es sei gestattet, auf zwei Folgerungen aus den erhaltenen Resultaten kurz hinzuweisen.

Zunächst kann man aus der Anschauung (1) folgern, daß sich eine wahre Temperatur nur einem Raume, nicht einer Substanz oder einer Energiegröße, zuordnen läßt*. Der Raum wird zwar immer Materie enthalten, da man ein absolutes Vakuum experimentell nicht herstellen kann, und diese Materie wird auch eine bestimmte Energie besitzen. Aber nicht die Materie besitzt die Temperatur, sondern der Raum, in dem sich die Materie befindet, da es auf die Strahlungsenergie (Vu) der Gleichung (6) ankommt**.

Zweitens kann man aus der Anschauung (1) folgern, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die übliche kinetische Erklärung der Gasgleichung

---

* Wohl läßt sich umgekehrt eine Energiegröße oder auch eine Schwingungszahl einer Temperatur zuordnen.

** Dies gilt auch für eine undurchsichtige feste oder flüssige Substanz, bei der jedoch die bei einem Gase notwendigen festen Wände durch die Oberflächenschicht der Substanz ersetzt werden.

durch eine elektromagnetische Erklärung ersetzt werden muß. Es ist zwar a priori möglich, daß die Gleichung (8)

$$dS = \frac{d(U + Vu) + p\,dV}{T}$$

in zwei voneinander unabhängige Teile

$$dS_1 = \frac{dU + p_1 dV}{T} \tag{8'}$$

und

$$dS_2 = \frac{d(Vu) + p_2 dV}{T} \tag{8''}$$

zerlegt werden darf. In diesem Falle würde man aus der Gleichung (8') für ein ideales einatomiges Gas

$$dS_1 = \frac{d(L + \text{konst}) + p_1 dV}{T}$$

erhalten, woraus, wie von Planck gezeigt ist, die Gasgleichung abgeleitet werden kann*. Aber es ist, ganz abgesehen von der anfechtbaren Zerlegung der Gleichung (8)**, außerdem noch das Gesetz der übereinstimmenden Zustände und ferner das Sättigungsgesetz zu erklären. eine eigenen Anschauungen hat Verfasser in einer ausführlichen Arbeit niedergelegt***.

---

* Dies würde an der Gültigkeit der Anschauung (1) nichts ändern, sondern nur bedeuten, daß die Wärmeleitung unabhängig von der Wärmestrahlung ist.

** Vgl. ZS. f. Phys. **32**, § 6, S. 610 und 611, 1925.

*** Über den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Energie eines Gases, ZS. f. Phys. **38**, 675, 1926 und **45**, 231, 1927. Vgl. auch Meteorol. ZS., l. c. S. 464 und 465.

Lassen sich die Resultate der Wellenmechanik auch vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik verstehen?

Von **Karl Bollert** in Berlin-Friedenau.

(Eingegangen am 22. April 1929.)

Es ist die klassische Elektrodynamik in Form der Mieschen Theorie der Materie zugrunde gelegt. Die Mieschen Vektoren sind zunächst in Fourierreihen mit der Zeit als Variablen angesetzt. Es sind dann die Quantenprobleme definiert als solche, die im Ausdruck der Energiedichte nur noch die Differenzen der Grundschwingungen enthalten. Durch diese Bedingung werden den Koeffizienten vierfach unendlich viele Gleichungen auferlegt, deren Lösung die noch fehlenden zehn Mieschen Gleichungen darstellen. Im ersten Teile wird eine spezielle Lösung diskutiert, die man dadurch erhält, daß man im Atom die Feldenergie der materiellen gegenüber als klein annimmt und die Mieschen Vektoren in Annäherung als Maxwellsche behandelt. Man erhält dann eine Amplitudengleichung für den Mieschen materiellen Skalar φ, die in der Form mit der Schrödingerschen Amplitudengleichung übereinstimmt. Die Wellengleichung und die Formeln für den Vierererstrom sind ähnlich gebaut wie die Schrödingerschen. Sie unterscheiden sich aber insofern, als von dem Gebrauch von komplexen Größen im eigentlichen Sinne abgesehen werden kann. Im zweiten Teile wird eine strenge Lösung des Problems versucht. Diese führt auf eine lineare homogene Differentialgleichung für φ, die (wenigstens in der Form) vollkommen mit der Diracschen übereinstimmt.

Kapitel I.

Nach der Mieschen Theorie der Materie werden die Vorgänge im Felde und im Atom durch 20 abhängige Variable beschrieben, und zwar das Feld durch zwei Sechservektoren, die aus den Maxwellschen Feldgrößen B und E bzw. D und H gebildet sind, und die Materie durch zwei Vierervektoren, einem ebenfalls von der Maxwellschen Theorie bekannten elektrischen Vektor mit den Komponenten ϱ (elektrische Dichte) und s_x, s_y, s_z (elektrischer Strom) und einem mechanischen Vektor mit den Komponenten φ und f_x, f_y, f_z. Diese Größen stellen in der Maxwellschen Theorie das Vektorpotential dar und haben nur rechnerische Bedeutung. Hier in der Mieschen Theorie sind es physikalische Realitäten, die den Zusammenhalt der Materie im Atom oder Elektron den abstoßenden elektrischen Kräften gegenüber gewährleisten sollen. Wir kommen später auf die Bedeutung dieses Vektors zurück.

Zwischen diesen 20 Variablen bestehen folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{lll} 1. \quad \dfrac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} s = 0, & & \\ 2. \quad \dfrac{\partial B}{\partial t} + \operatorname{rot} E = 0, & 5. \quad \operatorname{div} B = 0, & \\ 3. \quad \dfrac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{grad} \varphi = E, & 6. \quad -\operatorname{rot} f = B, & \\ 4. \quad \dfrac{\partial D}{\partial t} - \operatorname{rot} H = -s, & 7. \quad \operatorname{div} D = \varrho. & \end{array}\right\} \tag{1}$$

Durch diese Gleichungen werden den 20 Variablen 10 Bedingungen auferlegt, denn die seitlich stehenden zeitfreien Gleichungen 5, 6 und 7 sind von den 10 Hauptgleichungen 1 bis 4 abhängig. Es fehlen in der Mieschen Theorie also noch 10 weitere Gleichungen. Diese erhalten wir, indem wir das Miesche Schema, das noch jeden physikalischen Vorgang in der Materie und im Felde darstellen soll, auf die typischen Quantenprobleme spezialisieren. Wenn man sich die Frage vorlegt, wodurch sich ein solcher Quantenvorgang, wie wir ihn etwa im Spektrum eines leuchtenden Gases beobachten, von anderen, wie etwa die Induktionsvorgänge und die ausgesandten Wellen einer Wechselstrommaschine, unterscheidet, so lautet die Antwort folgendermaßen. Bei der Wechselstrommaschine sind periodische Veränderungen von jeder Schwingungsperiode möglich, bei dem angeregten Gas scheinen aber, soweit unsere Erfahrung reicht, von dem nicht quantenmäßig zu deutenden Streckenspektrum abgesehen, nur diskrete Werte der Schwingungszahlen möglich zu sein, die sich in Serien ordnen lassen, deren Glieder durch die Differenz zweier Terme bestimmt sind. Durch dieses Gesetz von der Differenz der Spektralterme wollen wir die Quantenprobleme definieren, die in dieser Arbeit zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht sind. Diese Definition erscheint zunächst recht äußerlich und vor allen Dingen vielleicht zu eng. Sollte das letztere tatsächlich der Fall sein, so hätte der Verfasser eben von dem Recht der freien Problemstellung Gebrauch gemacht, indem er sich auf solche Vorgänge beschränkt, die durch sie hinreichend charakterisiert sind. Was den anderen Einwand angeht, so ist es ja die Aufgabe dieser Arbeit, zu zeigen, daß das zur Definition verwandte Gesetz keineswegs von außen an die Mieschen Gleichungen herangebracht ist, sondern mit ihrer Natur aufs innigste zusammenhängt.

Um das Gesetz von der Differenz der Spektralterme in die Sprache der Elektrodynamik zu übertragen, denken wir uns die 20 Variablen in Fourierreihen nach der Zeit entwickelt, also etwa

$$\varphi = \sum_0^\infty{}^i \psi_i^1 \cos\frac{2\pi i t}{T} + \psi_i^2 \sin\frac{2\pi i t}{T}.$$

Hier sind die Koeffizienten ψ_i^1 und ψ_i^2 Funktionen, die nur noch von $x\,y\,z$ abhängen. Der Parameter i soll die Reihe der natürlichen Zahlen von 0 bis ∞ durchlaufen. T ist die Zeit, für die die Entwicklung gilt. Für i/T schreiben wir ν_i. Dann nehmen die Variablen der Mieschen Gleichungen folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned}
\varrho &= \textstyle\sum^i \varrho_i^1 \cos 2\pi\nu_i t + \varrho_i^2 \sin 2\pi\nu_i t,\\
s_x &= \textstyle\sum^i s_{xi}^1 \cos 2\pi\nu_i t + s_{xi}^2 \sin 2\pi\nu_i t \text{ usw.},\\
B_x &= \textstyle\sum^i b_{xi}^1 \cos 2\pi\nu_i t + b_{xi}^2 \sin 2\pi\nu_i t \text{ usw.},\\
E_x &= \textstyle\sum^i e_{xi}^1 \cos 2\pi\nu_i t + e_{xi}^2 \sin 2\pi\nu_i t \text{ usw.},\\
\varphi &= \textstyle\sum^i \psi_i^1 \cos 2\pi\nu_i t + \psi_i^2 \sin 2\pi\nu_i t,\\
f_x &= \textstyle\sum^i f_{xi}^1 \cos 2\pi\nu_i t + f_{xi}^2 \sin 2\pi\nu_i t \text{ usw.},\\
D_x &= \textstyle\sum^i d_{xi}^1 \cos 2\pi\nu_i t + d_{xi}^2 \sin 2\pi\nu_i t \text{ usw.},\\
H_x &= \textstyle\sum^i h_{xi}^1 \cos 2\pi\nu_i t + h_{xi}^2 \sin 2\pi\nu_i t \text{ usw.}
\end{aligned}\right\} \quad (2)^*$$

Die Größen ν_i sind ganzzahlige Multipla der gemeinsamen Grundeinheit $1/T$. In Übereinstimmung mit den Ausführungen oben fordern wir nun, daß die durch Interferenz aus den Grundschwingungen ν_i entstehenden Wellen in der Materie und außerhalb derselben die Schwebungen der Grund-

---

* Hier ist es vielleicht angebracht, einige Bemerkungen über den Unterschied zwischen kausaler und statistischer Auffassung des Wesens der quantenmechanischen Gleichungen zu sagen. Dieser Gegensatz erscheint dem Verfasser kein absoluter. Denn wenn sich die quantenmechanischen Gleichungen auf die Koeffizienten der Fourierreihen beziehen, so sind diese nach ihrer bekannten Definition durch das statistische Verhalten der entwickelten Funktionen unter bestimmten Umständen in der Zeit T bedingt. Es ist das eben eine Eigentümlichkeit des mathematisch-physikalischen Geschehens, daß das statistische Verhalten unter bestimmten Bedingungen die in Betracht kommenden Funktionen in dem betreffenden Zeitabschnitt auch in allen Zeitpunkten des Abschnitts festlegt, im Gegensatz zur statistischen Gesetzmäßigkeit, wie sie etwa in der Nationalökonomie vorliegt, aus der sich das Erleben des einzelnen nicht berechnen läßt. Im übrigen legt die Forderung, daß die Koeffizienten der Fourierreihen mit wachsender Zeit T von T unabhängig werden, den Mieschen Vektoren bei Quantenproblemen eine neue Bedingung auf.

schwingungen darstellen. Es dürfen also in dem Ausdruck der Energiedichte die ν_i nur noch in der Verbindung $\nu_i - \nu_k$ vorkommen. Das sind, wenn die Reihe der ν_i nicht vollständig ist, natürlich ganz andere Schwingungszahlen als die ν_i.

Die Änderung der Energiedichte in der Zeiteinheit ist nun in der Mieschen Theorie durch die Formel gegeben:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \varphi \frac{\partial \varrho}{\partial t} + s \frac{\partial f}{\partial t} + H \frac{\partial B}{\partial t} + E \frac{\partial D}{\partial t}. \tag{3}$$

Dieser Ausdruck besteht aus zwei Teilen. Wir fragen zunächst nach den Eigenschaften, die die Koeffizienten in den Ausdrücken (2) besitzen müssen, damit der sich auf die Materie beziehende Teil $\varphi \frac{\partial \varrho}{\partial t} + s \frac{\partial f}{\partial t}$ eine Funktion der $\nu_i - \nu_k$ ist.

Die beiden Glieder, die von einem bestimmten ν_i und ν_k abhängen, sind

$$\begin{aligned}
&2\pi\nu_k(\psi_i^1\varrho_k^2 + s_{xi}^1 f_{xk}^2 + s_{yi}^1 f_{yk}^2 + s_{zi}^1 f_{zk}^2)\cos 2\pi\nu_i t \cos 2\pi\nu_k t \\
&+ 2\pi\nu_k(\psi_i^2\varrho_k^2 + s_{xi}^2 f_{xk}^2 + s_{yi}^2 f_{yk}^2 + s_{zi}^2 f_{zk}^2)\sin 2\pi\nu_i t \cos 2\pi\nu_k t, \\
&- 2\pi\nu_k(\psi_i^1\varrho_k^1 + s_{xi}^1 f_{xk}^1 + s_{yi}^1 f_{yk}^1 + s_{zi}^1 f_{zk}^1)\cos 2\pi\nu_i t \sin 2\pi\nu_k t \\
&- 2\pi\nu_k(\psi_i^2\varrho_k^1 + s_{xi}^2 f_{xk}^1 + s_{yi}^2 f_{yk}^1 + s_{zi}^2 f_{zk}^1)\sin 2\pi\nu_i t \sin 2\pi\nu_k t
\end{aligned}$$

und das durch Vertauschung von i und k hieraus sich ergebende.

Man sieht sofort, daß folgende beiden Gleichungen erfüllt sein müssen, damit in den beiden Gliedern in den Argumenten nur $\nu_i - \nu_k$ vorkommt.

$$\left.\begin{aligned}
\psi_i^1\varrho_k^1 + s_i^1 f_k^1 &= \psi_i^2\varrho_k^2 + s_i^2 f_k^2, \\
-(\psi_i^1\varrho_k^2 + s_i^1 f_k^2) &= \psi_i^2\varrho_k^1 + s_i^2 f_k^1.
\end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

Damit auch in den Koeffizienten nur $\nu_i - \nu_k$ vorhanden ist, müssen weiter die beiden Glieder entgegengesetzt gleiche Multipla von ν_i und ν_k sein, und das ergibt zwei weitere Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_i^1\varrho_k^1 + s_i^1 f_k^1 &= \psi_k^1\varrho_i^1 + s_k^1 f_i^1, \\
-(\psi_i^1\varrho_k^2 + s_i^1 f_k^2) &= \psi_k^1\varrho_i^2 + s_k^1 f_i^2.
\end{aligned}\right\} \tag{4b}$$

Unter Benutzung dieser vier Gleichungen nimmt der erste Teil von $\partial W/\partial t$ die Form an:

$$\begin{aligned}
\varphi\frac{\partial\varrho}{\partial t} + s\frac{\partial f}{\partial t} &= 2\pi(\nu_k - \nu_i)\cos 2\pi(\nu_i - \nu_k)t\,(\psi_i^1\varrho_k^2 + s_i^1 f_k^2) \\
&+ 2\pi(\nu_k - \nu_i)\sin 2\pi(\nu_i - \nu_k)t\,(\psi_i^1\varrho_k^1 + s_i^1 f_k^1).
\end{aligned} \tag{5}$$

Es handelt sich nun darum, Lösungen für (4) zu finden. Damit die doppelt unendlich vielen Systeme (4) erfüllt sind, müssen zunächst einmal alle Vektoren $f_i^1, f_i^2, s_i^1, s_i^2$ dieselbe Richtung haben. Bezeichnet man die

absoluten Beträge dieser Vektoren mit $\bar{f}_i$ usw., die gemeinsame Richtung an einer Raumstelle mit $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$, so ist also

$$\left.\begin{aligned} f^1_{xi} &= \bar{f}^1_i \cos\alpha, & f^1_{yi} &= \bar{f}^1_i \cos\beta, & f^1_{zi} &= \bar{f}^1_i \cos\gamma, \\ s^1_{xi} &= \bar{s}^1_i \cos\alpha, & s^1_{yi} &= \bar{s}^1_i \cos\beta, & s^1_{zi} &= \bar{s}^1_i \cos\gamma, \\ f^2_{xi} &= \bar{f}^2_i \cos\alpha, & f^2_{yi} &= \bar{f}^2_i \cos\beta, & f^2_{zi} &= \bar{f}^2_i \cos\gamma, \\ s^2_{xi} &= \bar{s}^2_i \cos\alpha, & s^2_{yi} &= \bar{s}^2_i \cos\beta, & s^2_{zi} &= \bar{s}^2_i \cos\gamma. \end{aligned}\right\} \quad (7\,a)$$

Führt man diese Werte in (4) ein und setzt $i = k$, so ergibt sich weiter

$$\psi^1_i \varrho^2_i + \bar{s}^1_i \bar{f}^2_i = 0, \qquad \psi^2_i \varrho^1_i + \bar{s}^2_i \bar{f}^1_i = 0. \quad (6)$$

Setzt man hier etwa $\psi^1_i = \dfrac{\bar{f}^1_i}{M}$, $\varrho^2_i = -M\bar{s}^1_i$ und $\psi^2_i = \dfrac{\bar{f}^1_i}{Q}$, $\varrho^1_i = -Q\bar{s}^2_i$ und geht mit diesen Werten in das System (4), so erhält man als Lösungen von (4) zuletzt

$$\left.\begin{aligned} &\varrho^1_i = M\bar{s}^2_i, \quad \varrho^2_i = -M\bar{s}^1_i, \quad \varrho^1_i = N\psi^1_i, \quad \bar{f}^1_i = P s^1_i, \\ &\psi^1_i = \frac{\bar{f}^2_i}{M}, \quad \psi^2_i = -\frac{\bar{f}^1_i}{M}, \quad \varrho^2_i = N\psi^2_i \quad \bar{f}^2_i = P\bar{s}^2_i, \quad M^2 = NP. \end{aligned}\right\} \quad (7\,b)$$

Hier sind M, N und P ebenso wie α, β, γ Funktionen von x, y, z. Auf den einfachen Sinn dieser Gleichungen kommen wir zurück, wenn wir die Funktionen ermittelt haben. An dieser Stelle wollen wir nur noch bemerken, daß man aus den letzten vier Gleichungen durch Multiplikation mit $\cos 2\pi\nu_i t$ und $\sin 2\pi\nu_i t$ und Addition Beziehungen zwischen ϱ, φ, s, f erhält, die besagen, daß ϱ und φ, s und f proportional sind. Außer diesen Beziehungen zwischen den eigentlichen Vektoren gibt es noch die durch die vier ersten Gleichungen oder durch (6) dargestellten inneren Bindungen zwischen den Vektorenkoeffizienten, die man passend als Orthogonalitätsbedingung bezeichnen kann.

Durch die Gleichungen (7) werden die acht unbekannten Funktionen ϱ, φ, s_x, f_x, s_y, f_y, s_z, f_z auf fünf reduziert, denn durch φ, M, N, $\cos\alpha$, $\cos\beta$ etwa sind die übrigen mitbestimmt.

Zum Schluß wollen wir noch mit Hilfe von (7a) und (7b) dem Ausdruck (5) für die Energiedichte der Materie eine elegantere Form geben. Es ist

$$\psi^1_i \varrho^2_k + s^1_i f^2_k = \psi^1_i \varrho^2_k + \bar{s}^1_i \bar{f}^2_k = N(\psi^1_i \psi^2_k - \psi^2_i \psi^1_k)$$

und

$$\psi^1_i \varrho^1_k + \bar{s}^1_i \bar{f}^1_k = \psi^1_i \varrho^1_k + s^1_i \bar{f}^1_k = N(\psi^1_i \psi^1_k + \psi^2_i \psi^2_k).$$

Setzt man $\psi^1_i = \psi_i \cos\vartheta_i$ und $\psi^2_i = \psi_i \sin\vartheta_i$, so erhält man

$$\varphi \frac{\partial \varrho}{\partial t} + s \frac{\partial f}{\partial t} = 2\pi(\nu_k - \nu_i) \sin\left(2\pi(\nu_i - \nu_k)t + \vartheta_k - \vartheta_i\right) N \psi_i \psi_k.$$

Durch Integration ergibt sich also für die Energiedichte der Materie

$$W_M = N \psi_i \psi_k \cos\left(2\pi(\nu_i - \nu_k)t + \vartheta_k - \vartheta_i\right) + C. \tag{8}$$

In gleicher Weise behandeln wir jetzt den zweiten Teil von $\partial W/\partial t$, die Feldenergie. Wir können uns jetzt kurz fassen. Wenn man wie oben in $H\dfrac{\partial B}{\partial t} + E\dfrac{\partial D}{\partial t}$ die Werte (2) einführt, so erhält man als Bedingung für die Gültigkeit des Termdifferenzgesetzes folgendes System von Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} e_i^1 d_k^1 + h_i^1 b_k^1 &= e_i^2 d_k^2 + h_i^2 b_k^2, \\ -(e_i^1 d_k^2 + h_i^1 b_k^2) &= e_i^2 d_k^1 + h_i^2 b_k^1, \end{aligned}\right\} \tag{IVa}$$

$$\left.\begin{aligned} e_i^1 d_k^1 + h_i^1 b_k^1 &= e_k^1 d_i^1 + h_k^1 b_i^1, \\ -(e_i^1 d_k^2 + h_i^1 b_k^2) &= e_k^1 d_i^2 + h_k^1 b_i^2. \end{aligned}\right\} \tag{IVb}$$

Hier bedeutet $e_i^1 d_k^1$ das skalare Produkt $e_{xi}^1 d_{xk}^1 + e_{yi}^1 d_{yk}^1 + e_{zi}^1 d_{zk}^1$ usw. Wir setzen die Lösungen analog wie oben an. Es sollen alle Vektoren e dieselbe Richtung haben wie d und alle Vektoren b dieselbe wie h. Indem wir diese neuen Richtungen und die absoluten Beträge einführen, erhalten wir folgendes System:

$$\left.\begin{aligned} e_{ix}^{12} &= \bar{e}_i^{12}\cos\lambda_1, & d_{ix}^{12} &= \bar{d}_i^{12}\cos\lambda_1, & b_{ix}^{12} &= \bar{b}_i^{12}\cos\lambda_2, & h_{ix}^{12} &= \bar{h}_i^{12}\cos\lambda_2, \\ e_{iy}^{12} &= \bar{e}_i^{12}\cos\mu_1, & d_{iy}^{12} &= \bar{d}_i^{12}\cos\mu_1, & b_{iy}^{12} &= \bar{b}_i^{12}\cos\mu_2, & h_{iy}^{12} &= \bar{h}_i^{12}\cos\mu_2, \\ e_{iz}^{12} &= \bar{e}_i^{12}\cos\nu_1, & d_{iz}^{12} &= \bar{d}_i^{12}\cos\nu_1, & b_{iz}^{12} &= \bar{b}_i^{12}\cos\nu_2, & h_{iz}^{12} &= \bar{h}_i^{12}\cos\nu_2. \end{aligned}\right\} \tag{9a}$$

Führt man die Werte in (IV) ein, so erhält man wie oben für die absoluten Beträge:

$$\left.\begin{aligned} \bar{b}_i^1 &= m\,\bar{e}_i^2, & \bar{b}_i^2 &= -m\,\bar{e}_i^1, & \bar{b}_i^{12} &= n\,\bar{h}_i^{12}, & & \\ \bar{h}_i^1 &= \frac{\bar{d}_i^2}{m}, & \bar{h}_i^2 &= -\frac{\bar{d}_i^1}{m}, & \bar{d}_i^{12} &= p\,\bar{e}_i^{12}, & m^2 &= n\,p. \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

Die Bedeutung der Gleichungen ist evident. Zunächst sind, wenn wir von den Amplituden zu den eigentlichen Vektoren zurückkehren, B und H und ebenso D und E proportional. Doch ist im Unterschied zur Maxwellschen Theorie der Proportionalitätsfaktor n bzw. p keine Konstante, sondern eine Funktion der Koordinaten. Man kann n die Permeabilitätsfunktion und p die Dielektrizitätsfunktion nennen*. Es scheint also, daß das der klassischen Elektrodynamik so fremd anmutende Gesetz von den Termdifferenzen im Wesen der klassischen Elektrodynamik begründet ist, und es regt sich die Hoffnung, daß das auch bei anderen Beziehungen aus der Quantenmechanik der Fall ist.

---

* Außer den Proportionalitäten zwischen den eigentlichen Vektoren gibt es auch hier noch eine Orthogonalitätsbedingung für die Amplituden. Sie lautet:

$$h_i^1 b_i^2 + e_i^1 d_i^2 = 0, \qquad h_i^2 b_i^1 + e_i^2 d_i^1 = 0. \tag{10}$$

Bevor wir im nächsten Kapitel diesen Nachweis in exakter Form bringen, wird der Leser es als angenehm empfinden, wenn wir auf elementare Weise zeigen, wie unsere Gleichungen mit Notwendigkeit auf diskrete Zustände des Atoms führen. Eine solche elementare Wellenmechanik ist zwar nur näherungsweise richtig. Sie hat aber den großen propädeutischen Vorteil, daß sie nur die üblichen mathematischen Hilfsmittel voraussetzt und deswegen die einfachen Zusammenhänge klar hervortreten läßt.

Wir setzen voraus, daß die Mieschen Vektoren in erster Annäherung sich wie die Maxwellschen verhalten, d. h. daß die Koordinatenfunktionen $M\ N\ P\ m\ n\ p$ im wesentlichen Konstanten sind. Wir wollen das noch genauer präzisieren. Es soll der Differentialquotient des Produktes einer dieser Funktionen mit einem der Mieschen Vektoren so gebildet werden, als wenn diese Funktionen konstant wären. Geben wir ein Beispiel. Die Funktion M hat, wie sich später ergibt, den Wert $1 - \frac{V}{E}$. Hier bedeutet V die potentielle Energie und E die Gesamtenergie des Elektrons, aber diese einschließlich der Ruhenergie mc^2. Sie ist infolgedessen gegen V sehr groß. Der Differentialquotient $\frac{\partial M F(x\,y\,z\,t)}{\partial x} = MF' + M'F$ besteht also aus zwei Teilen, von denen der zweite vernachlässigt werden kann im Vergleich mit dem ersten. Nach dieser Festsetzung bilden wir von der dritten Gleichung (1) die Divergenz

$$\frac{\partial \operatorname{div} f}{\partial t} + \Delta\varphi = \operatorname{div} E.$$

In der Maxwellschen Theorie ist nun

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \operatorname{div} f = 0.$$

Nach (9 b) ist $D = pE^*$ und nach unserer Annahme $\operatorname{div} D = p \operatorname{div} E$. Nimmt man die siebente Gleichung (1) hinzu und unsere Gleichung (7 b) $\varrho = N\varphi^*$, so erhält man

$$\Delta\varphi - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{N\varphi}{p}. \qquad \text{(a)}$$

Führt man in (a) die Fourierreihen (2) ein und beachtet, daß Gleichungen zwischen Fourierreihen nur bestehen können, wenn die entsprechenden

---

* Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß diese Gleichungen sich aus den Amplitudengleichungen durch Multiplikation von $\cos 2\pi\nu_i t$ und $\sin 2\pi\nu_i t$ und Addition ergeben.

Koeffizienten gleich sind, so erhält man die spektrale Zerlegung dieser Wellengleichung in unendlich viele Amplitudengleichungen von folgender Form:

$$\Delta \psi_i^{12} + \frac{4\pi^2 \nu_i^2 \psi_i^{12}}{c^2} = \frac{N \psi_i^{12}}{p}. \tag{b}$$

Wir haben hier das c in Erscheinung treten lassen, weil wir uns gleich mit der Dimension des Koeffizienten von ψ_i beschäftigen müssen. Man sieht nämlich sofort, daß diese Gleichung in der Dimension des Koeffizienten von ψ_i und im Bau mit der Schrödingerschen Amplitudengleichung übereinstimmt:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0. \tag{c}$$

In (b) sind nur noch zwei Unbekannte ψ_i und ν_i. Da (b) aber vom Sturm-Lionvilleschen Typus ist, ist durch die Form von (b) eine diskrete bestimmte Reihe der ν_i festgelegt. Es sind das die Eigenwerte der Gleichung, und zu jedem Eigenwert gibt es dann eine oder mehrere Eigenfunktionen ψ_i. Bei unserer Herleitung erscheint das alles ganz selbstverständlich, denn eine Gleichung, die die ψ_i bestimmt, muß ja, wenn die Festsetzungen, die zu ihr geführt haben, nicht direkt widerspruchsvoll sind, die diskrete Reihe der Koeffizienten der Fourierreihen festlegen. Führen wir jetzt den Vergleich zwischen (b) und (c) durch. Es kann weder der von den Koordinaten unabhängige Teil des Koeffizienten von ψ in (b) und (c) ohne weiteres gleichgesetzt werden, denn sie haben entgegengesetztes Vorzeichen $\left(E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2}\right)$, noch der von den Koordinaten abhängige, denn V ist nicht wesentlich konstant, wie nach unserer Voraussetzung N/p. Wenn wir aber zu E eine große positive Konstante hinzufügen und eben diese auch zu V, dann sind alle Voraussetzungen für die Übereinstimmung der beiden Gleichungen erfüllt. Wir setzen also $h\nu_i = mc^2 - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n_i^2}$, d. h. also gleich der Gesamtenergie des Zustandes einschließlich der Ruhenergie des Elektrons, und $\frac{N}{p} = (mc^2 + V)^2 \frac{4\pi^2}{c^2 h^2}$ und erhalten

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} \left[\left(mc^2 - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2} \right)^2 - (mc^2 - V)^2 \right] \psi = 0.$$

Zerlegt man die Differenz der Quadrate und vernachlässigt wie oben E und V gegen $2mc^2$, so erhält man die Schrödingersche Amplitudengleichung.

Hier ist nun ein Umstand von entscheidender Bedeutung für alles weitere. Die Schwingungszahlen ν_i in den Fourierreihen (2) sind noch nicht identisch mit den spektroskopisch beobachtbaren, sondern sehr viel größer. Es ist $h\nu_i = mc^2 - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n_i^2}$ (beim Wasserstoff) und also ν_i für alle Werte von i merklich gleich $\frac{mc^2}{h}$, also gleich der idealen Wellenlänge ν_0 in der Formel des Comptoneffekts ($\lambda_0 = 0{,}024$ Å). Alle ν_i beginnen also mit der gleichen Ziffernfolge, die infolgedessen bei spektroskopischen Wellen $\nu_{ik} = \nu_i - \nu_k$ fortfällt. Diese Verhältnisse bringen es nun mit sich, daß unsere Zeitgleichung (a), obwohl sie von der Schrödingerschen in dem Glied, das nach der Zeit differenziert ist, abweicht, doch in den Beispielen, die der Verfasser nachgerechnet hat, zu den gleichen Endformeln führt. Als Ausdruck für die Intensität der ausgesandten Strahlung müssen wir den Wert W_M in (8) zugrunde legen. Wie wir später noch beweisen werden, sind nämlich die materielle und die elektrische Strömung stets senkrecht zu dem vom Kern ausgehenden Radius. In einem mit dem Kern verbundenen Koordinatensystem ist daher die materielle Dichte einfach gleich $\frac{W_M}{c^2}$ und die elektrische Dichte gleich $\frac{e}{m}\frac{W_M}{c^2}$*. Rechnen wir mit dieser Intensitätsformel und unserer

* Wir haben, wie es in der Wellenmechanik üblich ist, den Ausdruck $\frac{e}{m}\frac{W_M}{c^2}$ eine elektrische Dichte genannt. Das steht eigentlich im Widerspruch zu unserer Theorie, denn die elektrische Dichte müßte ja durch die Miesche Skale ϱ dargestellt sein. Es liegt hier eine noch nicht ganz aufgeklärte Schwierigkeit der Wellenmechanik vor. Es scheint tatsächlich zwei verschiedene Dichtefunktionen zu geben. Eine durch $\varrho = \sum_i \varrho_i^1 \cos 2\pi\nu_i t + \varrho_i^2 \sin 2\pi\nu_i t$ gegebene, die die Dichte in einem bestimmten Zeitpunkt bezeichnet, und eine durch $\frac{e}{m}\frac{W_M}{c^2}$ berechnete, die durch die Gesamtheit aller möglichen Lagen des kreisenden Elektrons, also durch den durchschnittlichen Aufenthalt dieses Elektrons an einer bestimmten Stelle im Verlauf einer für die Umlaufszeit langen Zeitdauer bestimmt ist. Diese statistische Dichte ist nun selber wieder nach (8) eine verhältnismäßig langsam veränderliche periodische Funktion der Zeit, deren Periode $\frac{1}{\nu_i - \nu_k}$ mit der Periode der spektroskopischen Wellen übereinstimmt, während die Veränderungen der eigentlichen Dichte von der Periode $\frac{1}{\nu_i} \sim 10^{-20}$ sec sind. Man kann sich die Verhältnisse an folgendem Bilde klarmachen. Zwei Kreissektoren seien wie die Zeiger einer Uhr drehbar. Versetzt man sie in schnelle Rotation und betrachtet diese Vor-

Wellengleichung (a) zum Beispiel nach der Methode von Herrn Schrödinger die Dispersion aus (vierte Mitteilung Annalen, Bd. 81), so erhalten wir auch bei der von uns eingeführten beliebigen reellen Zeitabhängigkeit zuletzt den Ausdruck von Kramers (23), S. 149. Nur müssen wir während der Rechnung für $(\nu_k \pm \nu)^2 - \nu_n^2$ setzen:

$$\big((\nu_k \pm \nu) + \nu_n\big)(\nu_k \pm \nu - \nu_n) \sim 2\,\nu_0(\nu_k - \nu_n \pm \nu) = \frac{2\,m\,c^2}{h}(\nu_k - \nu_n \pm \nu).$$

Das ist nach den Ausführungen oben erlaubt, denn die Schwingungszahl ν des einfallenden Lichtes ist stets sehr viel kleiner als ν_k bzw. ν_n.

Wir wollen noch ein anderes Beispiel betrachten, das geeignet ist, die doppelten Werte des Amplitudenvektors ψ_i^1 und ψ_i^2 verständlich zu machen. Diese hängen beide von derselben Sturm-Lionvilleschen Gleichung (c) ab. Ist das Problem in keiner Beziehung entartet, so unterscheiden sich ψ_i^1 und ψ_i^2 also nur durch eine multiplikative Konstante. Anders liegt der Fall bei ganz oder teilweise entarteten Problemen. Hier gibt es zu jedem Eigenwert ν_i eine Reihe verschiedener Funktionen ψ_{ik}, und es erhebt sich die Frage, welche von diesen ein Wertepaar ψ_i^1 und ψ_i^2 bilden. Die Lösungen von (c) sind im allgemeinen von folgender Form: $\psi_i = C\,R\,P_l^m(\cos\vartheta)\,e^{\pm i m \varphi}$. Hier interessiert uns der Faktor $e^{\pm i m \varphi}$. Wir wollen versuchen, unsere beliebige, aber reelle Zeitabhängigkeit beizubehalten und dementsprechend auch für die Eigenfunktionen nur reelle Lösungen zu benutzen. Wir setzen also versuchsweise $\psi_i^{\frac{1}{2}} = C\,R\,P_l^m(\cos\vartheta)\begin{matrix}\cos \pm m\varphi \\ \sin \pm m\varphi\end{matrix}$ oder umgekehrt $\psi_i^{\frac{2}{1}}$ gleich diesem Wert. Je nachdem wir das eine oder andere tun, erhalten wir für $\varphi_i = \psi_i^1 \cos 2\pi\nu_i t + \psi_i^2 \sin 2\pi\nu_i t$ die Werte

$$\varphi_i = C\,R\,P_l^m(\cos\vartheta)\begin{pmatrix}\cos \\ \sin\end{pmatrix}(2\pi\nu_i t \pm m\varphi)\Big).$$

---

richtung gegen Licht, so sieht man statt der tatsächlich vorhandenen, sich von Moment zu Moment ändernden Bedeckung des Gesichtsfeldes entweder eine gleichmäßige Helligkeit, wenn die beiden Sektoren gleiche Umlaufsgeschwindigkeiten haben, oder eine periodische Schwebung der Helligkeit, wenn diese Geschwindigkeiten differieren. — Daß $\frac{e}{m}\frac{W_M}{c^2}$ nur die statistische Dichte gibt, scheint mit der Herleitung oben zusammenzuhängen. Dieser Wert ist aus der Massendichte durch Multiplikation mit $\frac{e}{m}$ gewonnen, und diese sich nach der Voraussetzung oben in Rotation um den Kern befindende Dichte ist schon eine statistische. Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Ergänzungsband, § 8 A.

Nach unserer Festsetzung auf S. 413 ist also $\psi_i = C R P_l^m (\cos \vartheta)$. Nach dieser Vorbereitung leiten wir aus (a) das Gesetz von der Erhaltung der Elektrizität ab. Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf Atome in zwei Zuständen i und k. Die Vektoren, durch die diese beiden Zustände charakterisiert sind, seien

$$\varphi_i = \psi_i^1 \cos 2\pi \nu_i t + \psi_i^2 \sin 2\pi \nu_i t,$$
$$\varphi_k = \psi_k^1 \cos 2\pi \nu_k t + \psi_k^2 \sin 2\pi \nu_k t.$$

Die Werte φ_i und φ_k seien die Lösungen der beiden Gleichungen

$$\Delta \varphi_i - \frac{\partial^2 \varphi_i}{c^2 \partial t^2} = \frac{N}{p} \varphi_i,$$
$$\Delta \varphi_k - \frac{\partial^2 \varphi_k}{c^2 \partial t^2} = \frac{N}{p} \varphi_k.$$

Wir multiplizieren 1 mit φ_k und 2 mit φ_i und subtrahieren

$$\left.\begin{aligned} \varphi_k \Delta \varphi_i - \varphi_i \Delta \varphi_k &= \varphi_k \frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial t^2} - \varphi_i \frac{\partial^2 \varphi_k}{\partial t^2} \\ \text{oder} \\ \frac{\sum_1^3 {}_n \partial \varphi_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_n} - \varphi_i \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_n}}{\partial x_n} &= \frac{\partial \varphi_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} - \varphi_i \frac{\partial \varphi_k}{\partial t}}{c^2 \partial t}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(d)}$$

Das ist das Gesetz von der Erhaltung der Elektrizität. Die rechte Seite muß die Form haben

$$\frac{\partial \frac{\gamma}{c^2} \left(\varphi_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} - \varphi_i \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} \right)}{\partial t} = \frac{\partial \varrho}{\partial t}.$$

Hier ist γ eine dimensionelle Konstante. Es ist also

$$\varrho = \frac{\gamma}{c^2} \left(\varphi_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} - \varphi_i \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} \right).$$

Wir hatten oben für ϱ den Wert gefunden

$$\varrho = \frac{N}{c^2} \frac{e}{m_0} \psi_i \psi_k \cos \left(2\pi (\nu_i - \nu_k) t + \vartheta_k - \vartheta_i \right).$$

Man sieht, daß sich Übereinstimmung erzielen läßt, wenn man von den beiden Lösungen für φ_i die eine und für φ_k die andere wählt. Wir wollen also setzen:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_i &= \psi_i \sin (2\pi \nu_i t \pm m_i \varphi), \\ \varphi_k &= \psi_k \cos (2\pi \nu_k t \pm m_k \varphi). \end{aligned}\right\} \quad \text{(e)}$$

Dann wird

$$\varrho = \frac{\gamma}{c^2}\psi_i\psi_k\big(2\pi\nu_i\cos(2\pi\nu_k t \pm m_k\varphi)\cos(2\pi\nu_i t \pm m_i\varphi) + 2\pi\nu_k\sin(2\pi\nu_i t \pm m_i\varphi)\sin(2\pi\nu_k t \pm m_k\varphi)\big).$$

Da nun

$$\nu_i \sim \nu_k \sim \frac{m_0 c^2}{h},$$

wird

$$\varrho = \frac{2\pi m_0}{h}\gamma\psi_i\psi_k\cos\big(2\pi(\nu_i-\nu_k)t + \varphi(m_i-m_k)\big).$$

Wir wollen jetzt die Eigenfunktionen ψ_i und ψ_k als normiert voraussetzen und γ so bestimmen, daß

$$\varrho = e\psi_i\psi_k\cos\big((2\pi(\nu_i-\nu_k)t + \vartheta_k - \vartheta_i\big)$$

ist. Es ist also

$$\gamma = \frac{eh}{2\pi m_0}.$$

Für den Ansatz (*e*) haben wir eine Kontrolle. Berechnet man nämlich das magnetische Moment eines stationären Zustandes, indem man $i = k$ setzt, so ist $\varrho = e\psi^2$. Die linke Seite von *d* gibt uns die Stromstärke in den drei Koordinatenrichtungen an, nämlich

$$\frac{1}{\gamma}S_{x_n} = \varphi_k\frac{\partial\varphi_i}{\partial x_n} - \varphi_i\frac{\partial\varphi_k}{\partial x_n}.$$

Führt man Polarkoordinaten ein, so ist

$$\frac{1}{\gamma}S_r = \varphi_k\frac{\partial\varphi_i}{\partial r} - \varphi_i\frac{\partial\varphi_k}{\partial r} =$$

$$R\frac{dR}{dr}[P_l^m(\cos\vartheta)]^2\cos(2\pi\nu_k t \pm m\varphi)\sin(2\pi\nu_i t \pm m\varphi) - \sin(2\pi\nu_i t \pm \varphi)\cos(2\pi\nu_k t \pm \varphi) = 0,$$

$$\frac{1}{\gamma}S_\vartheta = \varphi_k\frac{\partial\varphi_i}{r\,\partial\vartheta} - \frac{\varphi_i\,\partial\varphi_k}{r\,\partial\vartheta} =$$

$$\frac{R^2}{r}P_l^m(\cos\vartheta)\frac{dP_l^m(\cos\vartheta)}{d\vartheta}\cos(2\pi\nu_k t \pm m\varphi)\sin(2\pi\nu_i t \pm m\varphi) - \sin(2\pi\nu_i t \pm m\varphi)\cos(2z\nu_k t \pm \varphi) = 0,$$

$$\frac{1}{\gamma}S_\varphi = \frac{\varphi_k}{r\sin\vartheta}\frac{\partial\varphi_i}{\partial\varphi} - \frac{\varphi_i}{r\sin\vartheta}\frac{\partial\varphi_k}{\partial\varphi} =$$

$$\frac{R^2[P_l^m\cos\vartheta]^2}{r\sin\vartheta}\big(\pm m_k\cos(2\pi\nu_k t \pm m_k\varphi)^2 \pm m_i\sin(2\pi\nu_i \pm m_i\varphi)^2\big).$$

Man sieht, daß ein Strom in der φ-Richtung vorhanden ist, der bei einem stationären Zustand ($i = k$) die Größe hat

$$S_\varphi = \pm \frac{R^2 (P_l^m \cos\vartheta)^2}{r \sin\vartheta} m\gamma = \pm \frac{e h m \psi_i^2}{2\pi m_0 r \sin\vartheta} = \pm \frac{m h \varrho}{2\pi m_0 r \sin\vartheta}.$$

Aus diesem Wert ergibt sich das magnetische Moment des Elektrons in bekannter Weise*. Diese Formeln stehen in völliger Übereinstimmung mit gesicherten Resultaten der Wellenmechanik. Man sieht hier wie in der Formel für die Dichte, daß die Funktionenpaare, die mit unserer Theorie naturgemäß verbunden sind, automatisch die Rolle übernehmen, die in der Theorie von Herrn Schrödinger die konjugiert komplexen Werte ψ und ψ^* haben.

Kapitel II.

Wir haben im vorigen Kapitel durch die Gleichungen (7) und (9) in zwei Spezialfällen die Änderung der Energiedichte $\partial W/\partial t$ so bestimmt, daß diese Größe nur von der Differenz der Schwingungszahlen ν_i abhängt, und zwar in (7) für den Fall, daß man die Feldenergie der materiellen gegenüber vernachlässigen kann. Das wird für das Innere des Oszillators annähernd der Fall sein. Man behandelt ihn denn als Sender, dessen Schwingungen durch die von ihm ausgesandten Wellen nicht wesentlich beeinflußt werden. Wie wir gezeigt haben, kommt man dann zu brauchbaren Formeln für die Intensität der Spektrallinien.

Die Lösungen (9) dagegen stellen die Feldenergie außerhalb des Atoms dar. Sie sind, wie sich zeigen läßt, zum Teil schon eine Folge von (7).

Jetzt handelt es sich darum, eine Lösung zu finden für das Innere des Atoms unter Berücksichtigung der Feldenergie. Wenn man zu dem Zweck einfach die Gültigkeit von (7) und (9) für das Innere annehmen wollte, so haben wir zwar für die unbekannten Funktionen mit den Mieschen Gleichungen zusammen ebenso viele Gleichungen wie Funktionen, aber nur, wenn die Koordinatenfunktionen m, p, n, M, P, N mitgezählt werden. Über diese können wir aber nicht völlig frei verfügen, da sie irgendwie mit vier Komponenten des elektromagnetischen Vektorpotentials V, A_x A_y A_z zusammenhängen müssen. Es bleibt also nichts übrig, als eine allgemeinere Lösung für unser Problem zu suchen. Wir gehen schrittweise vor.

---

* Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Ergängungsband S. 107 und 108.

Wir haben schon oben die Gleichungen (7) und (9) in zwei Gruppen geteilt. Die eine Gruppe bezeichnet eine einfache Proportionalität zwischen je zwei Vektoren. Wir können sie kurz unter Benutzung einer Begriffsbestimmung aus der Mieschen Theorie* so formulieren: Die Intensitätsvektoren sind den Quantitätsvektoren proportional.

Wir lassen diese Proportionalitäten auch in der strengeren Theorie unverändert. Die zweite Gruppe, die von uns als Orthogonalitätsbedingungen bezeichneten Gleichungen, sind Beziehungen zwischen den Quantitätsgrößen sowie solche zwischen den Intensitätsgrößen selbst. Was noch völlig fehlt, sind die Beziehungen zwischen den materiellen und den Feldvektoren, denn alle unsere Gleichungen sind bei dem bis jetzt angenommenen speziellen Standpunkt natürlich nur Gleichungen, die entweder wie (7) nur die materiellen Größen, oder wie (9) nur die Feldgrößen enthalten. Diese können sich nur mit der gesuchten allgemeineren Lösung zugleich ergeben.

Die Gleichungen der zweiten Gruppe unterscheiden sich auch insofern von den übrigen, als sie nicht im strengen Sinne lineare Beziehungen zwischen den Amplituden darstellen, denn $\psi_i^1 = \frac{f_i^2}{M}$ zum Beispiel hat in den Amplituden selbst geschrieben die Form

$$\psi_i^1 = \sqrt{(f_{ix}^2)^2 + (f_{iy}^2)^2 + (f_{iz}^2)^2}.$$

Es hat sich der Verfasser nun durch viele vergebliche Versuche überzeugt, daß es nicht möglich ist, die verlangte Verallgemeinerung zu finden, wenn man nicht mit Dirac Größen einführt, die sozusagen gestatten, diese Wurzel zu ziehen. Es ist aus der Lehre der Hamiltonschen Quaternionen bekannt, daß sich $\sqrt{-a^2 - b^2 - c^2}$ linear durch a, b und c ausdrückt, wenn man die drei imäginären Hamiltonschen Quaternionen $i_1 i_2 i_3$ einführt. Es ist dann

$$\sqrt{-a^2 - b^2 - c^2} = a i_1 + b i_2 + c i_3.$$

Durch Ausquadrieren und Vergleichung der beiden Seiten erhält man als Rechenregel

$$i_1^2 = i_2^2 = i_3^2 = -1, \qquad i_m i_n = -i_n i_m, \qquad \text{für } m \neq n.$$

In gleicher Weise verfahren wir mit unserem positiven Radikanden. Wir setzen

$$\sqrt{(f_{ix}^2)^2 + (f_{iy}^2)^2 + (f_{iz}^2)^2} = \alpha_1 f_{ix}^2 + \alpha_2 f_{iy}^2 + \alpha_3 f_{iz}^2$$

* Herr Mie nennt die durch die Feldgleichungen 2 und 3 verbundenen Größen Intensitätsgrößen und die durch 1 und 4 verbundenen Quantitätsgrößen. Es sind also φ, f, E und B Intensitätsgrößen und ϱ, s, D und H Quantitätsgrößen.

und erhalten durch Gleichsetzen der Koeffizienten

$$\alpha_i^2 = 1, \qquad \alpha_i \alpha_k = -\alpha_k \alpha_i \quad \text{für} \quad i \neq k. \tag{11}$$

Die α_i sind also antikommutativ und ihre Quadrate sind gleich $+1$. Unter Benutzung dieser neuen Zahlen schreiben wir jetzt die Gleichungen der Gruppe 2 in folgender Weise

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_4 M \psi_i^{12} &= \alpha_1 \varepsilon f_{xi}^{21} + \alpha_2 \varepsilon f_{yi}^{21} + \alpha_3 \varepsilon f_{zi}^{21}, \\
\frac{\varrho_i^{12} \alpha_4}{M} &= \varepsilon s_{xi}^{21} \alpha_1 + \varepsilon s_{yi}^{21} \alpha_2 + \varepsilon s_{zi}^{21} \alpha_3, \\
\frac{1}{m} (\alpha_1 \varepsilon b_{xi}^{21} + \alpha_2 \varepsilon b_{yi}^{21} + \alpha_3 \varepsilon b_{zi}^{21}) &= -(\alpha_1 e_{xi}^{12} + \alpha_2 e_{yi}^{12} + \alpha_3 e_{zi}^{12}), \\
-m (\varepsilon h_{xi}^{21} \alpha_1 + \varepsilon h_{yi}^{21} \alpha_2 + \varepsilon h_{zi}^{21} \alpha_3) &= d_{xi}^{12} \alpha_1 + d_{yi}^{12} \alpha_2 + d_{zi}^{12} \alpha_3.
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Jede dieser Gleichungen stellt eine Zusammenfassung von zweien dar, indem entweder der linke oder der rechte der oberen Indizes zu nehmen ist. Die Größe εf_{xi}^{21} soll dabei bedeuten, daß f_{xi}^{2} dabei positiv und f_{xi}^{1} negativ in Rechnung zu stellen ist, also $\varepsilon f_{xi}^{2} = +f_{xi}^{2}$ und $\varepsilon f_{xi}^{1} = -f_{xi}^{1}$ und ebenso für die übrigen Amplituden. Wir haben diese Abkürzungen eingeführt, um lästige Wiederholungen zu vermeiden. Deswegen haben wir auch schon hier in den beiden ersten Gleichungen die Größe α_4 hinzugefügt. Der Grund wird sich später ergeben und mit ihm auch die Rechenregeln für dieses α_4. Hier muß schon bemerkt werden, daß $\alpha_4^2 = 1$ sein muß. Dann sind diese Gleichungen mit unseren Orthogonalitätsbedingungen identisch. Multipliziert man nämlich die erste Gleichung mit der zweiten und die dritte mit der vierten, so erhält man unter Berücksichtigung der Rechenregeln für die α_i und unter Berücksichtigung der Proportionalität der Intensitäts- und Quantitätsgrößen, da alle Glieder mit $\alpha_i \alpha_k$ für $i \neq k$ sich paarweise aufheben*, folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\varrho_k^{12} \psi_i^{12} &= \varepsilon s_{xk}^{21} \varepsilon f_{xi}^{21} + \varepsilon s_{yk}^{21} \varepsilon f_{yi}^{21} + \varepsilon s_{zk}^{21} \varepsilon f_{zi}^{21}, \\
\varepsilon h_{xk}^{21} \varepsilon b_{xi}^{21} + \varepsilon h_{yk}^{21} \varepsilon b_{yi}^{21} + \varepsilon h_{zk}^{21} \varepsilon b_{zi}^{21} &= d_{xk}^{12} e_{xi}^{12} + d_{yk}^{12} e_{yi}^{12} + d_{zk}^{12} e_{zi}^{12}.
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

---

* Man erhält bei der Multiplikation der ersten Gleichung mit der zweiten auf der rechten Seite beispielsweise $\varepsilon s_{xi}^{21} \alpha_1 \alpha_2 \varepsilon f_{yi}^{21}$ und $\varepsilon s_{yi}^{21} \alpha_2 \alpha_1 \varepsilon f_{xi}^{21}$ oder unter Benutzung von (7a) $\varepsilon \bar{s}_i^{21} \cos\alpha \, \alpha_1 \alpha_2 \varepsilon \bar{f}_i^{21} \cos\beta$ und $\varepsilon \bar{s}_i^{21} \cos\beta \, \alpha_2 \alpha_1 \varepsilon \bar{f}_i^{21} \cos\alpha$. Von den Richtungskosinus soll jetzt angenommen werden, daß sie mit den α_i vertauschbar sind, während wir die Frage nach dem Verhalten der anderen Funktionen in dieser Hinsicht noch zurückstellen wollen. Um hier Komplikationen zu vermeiden, haben wir oben in der zweiten und vierten Gleichung die α_i hinter die Quantitätsfunktionen gestellt. Vertauscht man die Richtungskosinus, so nehmen beide Glieder die Form an:

$$\varepsilon \bar{s}_i^{21} \alpha_1 \alpha_2 \cos\alpha \cos\beta \, \varepsilon \bar{f}_i^{21} = -\varepsilon \bar{s}_i^{21} \alpha_2 \alpha_1 \cos\alpha \cos\beta \, \varepsilon \bar{f}_i^{21}.$$

Wir haben, wie man sieht, den Index i in der zweiten und vierten Gleichung mit k vertauscht. Diese Beziehungen sind identisch mit denen, die sich aus der früheren Form der Orthogonalitätsgleichungen ergeben. So ist, um ein Beispiel zu geben, wenn man in der letzten Gleichung für h und d den vorderen, für b und e den hinteren Index nimmt, $(+h^2_{xk})(-b^1_{xi}) + (+h^2_{yk})(-b^1_{yi}) + (+h^2_{zk})(-b^1_{zi}) = d^1_{xk}e^2_{xi} + d^1_{yk}e^2_{yi} + d^1_{zk}e^2_{zi}$. Also wegen der Richtungsgleichheit (9a)

$$-\bar{h}^2_k \bar{b}^1_i = \bar{d}^1_k \bar{e}^2_i.$$

Dieselbe Gleichung folgt auch aus (9b) usw.

Mit Hilfe von (12) gelingt nun die gewünschte Verallgemeinerung. Es handelt sich darum, vier Gleichungen zu genügen, die sich durch Addition von (4) und (IV) ergeben. Wir schreiben nur die erste als Beispiel hin:

$$\psi^1_i \varrho^1_k + s^1_i f^1_k + e^1_i d^1_k + h^1_i b^1_k = \psi^2_i \varrho^2_k + s^2_i f^2_k + e^2_i d^2_k + h^2_i b^2_k \text{ usw.} \qquad (14)$$

Da die allgemeine Lösung die beiden oben behandelten Spezialfälle in sich schließen muß, kann sie nur ein lineares Aggregat der Gleichungen (12) sein. Wir bilden es, indem wir die beiden Intensitätsgleichungen für sich und die beiden Quantitätsgleichungen für sich zusammenfassen. Hierbei müssen wir die eine der Intensitätsgleichungen und die eine der Quantitätsgleichungen mit einem Faktor multiplizieren, da sich nur Glieder von derselben Dimension additiv verbinden lassen. Hier würde noch eine dimensionslose Konstante willkürlich bleiben. Diese wählen wir so, daß die Intensitätsgleichung mit ψ zugleich verschwindet. Indem wir den Beweis für diese Eigenschaft noch zurückstellen, ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\frac{1}{m}(\alpha_1 \varepsilon b^{21}_{xi} + \alpha_2 \varepsilon b^{21}_{yi} + \alpha_3 \varepsilon b^{21}_{zi}) + \frac{\alpha_4 2\pi\nu_i M \psi^{12}_i}{c}$$

$$= \frac{2\pi\nu_i}{c}(\alpha_1 \varepsilon f^{21}_{xi} + \alpha_2 \varepsilon f^{21}_{yi} + \alpha_3 \varepsilon f^{21}_{zi}) - \alpha_1 e^{12}_{xi} - \alpha_2 e^{12}_{yi} - \alpha_3 e^{12}_{zi}, \qquad (15a)$$

$$-\frac{1}{m}(\varepsilon h^{21}_{xi}\alpha_1 + \varepsilon h^{21}_{yi}\alpha_2 + \varepsilon h^{21}_{zi}\alpha_3) + \frac{c}{2\pi\nu_i M}\varrho^{12}_i \alpha_4$$

$$= \frac{c}{2\pi\nu_i}(\varepsilon s^{21}_{xi}\alpha_1 + \varepsilon s^{21}_{yi}\alpha_2 + \varepsilon s^{21}_{zi}\alpha_3) + d^{12}_{xi}\alpha_1 + d^{12}_{yi}\alpha_2 + d^{12}_{zi}\alpha_3. \qquad (15b)$$

Wir untersuchen zunächst, unter welchen Bedingungen (15) Lösungen von (14) darstellen. Wenn man die erste Gleichung (15) mit der zweiten multipliziert, so ergeben zunächst die unmittelbar untereinander stehenden

Glieder bei der Multiplikation, wenn man wieder unten für i den Index k setzt:

$$-(\varepsilon h_{xk}^{21}\varepsilon b_{xi}^{21}+\varepsilon h_{yk}^{21}\varepsilon b_{yi}^{21}+\varepsilon h_{zk}^{21}\varepsilon b_{zi}^{21})+\varrho_k^{12}\psi_i^{12}$$
$$=\varepsilon s_{xk}^{21}\varepsilon f_{xi}^{21}+\varepsilon s_{yk}^{21}\varepsilon f_{yi}^{21}+\varepsilon s_{zk}\varepsilon f_{zi}^{21}-(d_{xk}^{12}e_{xi}^{12}+d_{yk}^{12}e_{yi}^{12}+d_{zk}^{12}e_{zi}^{12}).$$

Also, wenn wir uns wieder auf ein Beispiel beschränken, für die vorderen Indizes etwa

$$-h_k^2 b_i^2+\varrho_k^1\psi_i^1=s_k^2 f_i^2-d_k^1 e_i^1.$$

Oder nach (7) und (9b)

$$h_k^2 b_i^2=h_k^2 n h_i^2=n h_k^2 h_i^2=b_k^2 h_i^2$$

und

$$s_k^2 f_i^2=s_k^2 P s_i^2=P s_k^2 s_i^2=f_k^2 s_i^2,$$

also

$$-h_i^2 b_k^2+\varrho_k^1\psi_i^1=f_k^2 s_i^2-d_k^1 e_i^1.$$

Das sind vier Glieder der ersten Gleichung (14), die sich gegenseitig aufheben. Die übrigen annullieren sich ebenfalls, wenn wir die hinteren Indizes wählen. Hierbei haben wir uns allerdings eine kleine Ungenauigkeit zuschulden kommen lassen, denn strenggenommen heben sich die ν_i und ν_k nicht fort. Aber das Verhältnis ν_i/ν_k ist praktisch von der Einheit nicht verschieden. Wir kommen auf S. 429 auf diesen Punkt noch zurück.

Wir wenden uns jetzt zu der Untersuchung derjenigen Glieder, die bei der Multiplikation von nicht direkt untereinander stehenden Ausdrücken entstehen. Diese müssen, wenn (14) gelten soll, alle verschwinden. Aus dieser Forderung ergeben sich die noch fehlenden Beziehungen zwischen den materiellen und den Feldvektoren.

Damit auf der linken Seite diese Produkte verschwinden, muß

$$\frac{c}{2\pi\nu_k M}\varrho_k^{12}\alpha_4\cdot\frac{1}{m}(\alpha_1\varepsilon b_{xi}^{21}+\alpha_2\varepsilon b_{yi}^{21}+\alpha_3\varepsilon b_{zi}^{21})$$
$$=m(\varepsilon h_{xk}^{21}\alpha_1+\varepsilon h_{yk}^{21}\alpha_2+\varepsilon h_{zk}^{21}\alpha_3)\cdot\frac{\alpha_4 2\pi\nu_i M\psi_i^{12}}{c}$$

sein. Oder nach (9a) und wegen der Vertauschbarkeit der Richtungskosinus

$$\frac{c}{2\pi\nu_k M}\varrho_k^{12}\cdot\frac{1}{m}(\alpha_4\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_4\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_4\alpha_3\cos\nu_2)\varepsilon\bar{b}_i^{21}$$
$$=m\varepsilon\bar{h}_k^{21}(\alpha_1\alpha_4\cos\lambda_2+\alpha_2\alpha_4\cos\mu_2+\alpha_3\alpha_4)\frac{2\pi\nu_i M\psi_i^{12}}{c}.$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn

$$\left.\begin{aligned} \frac{c\,\varrho_k^{12}}{2\pi\nu_k M m} &= -\varepsilon\,\bar{h}_k^{21}\,C, \\ \frac{2\pi\nu_i M m\,\psi_i^{12}}{c} &= \varepsilon\,\bar{b}_i^{21}\,C. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Hier kann C eine beliebige Koordinatenfunktion, die mit dem α_i vertauschbar ist, sein. Für die rechte Seite ergibt sich

$$\frac{c}{2\pi\nu_k}\,\varepsilon\,s_{xk}^{21}\alpha_1 + \varepsilon\,s_{yk}^{21}\alpha_2 + \varepsilon\,s_{zk}^{21}\alpha_3)\,(\alpha_1 e_{xi}^{12} + \alpha_2 e_{yi}^{12} + \alpha_3 e_{zi}^{12})$$
$$= \frac{2\pi\nu_i}{c}\,(d_{xk}^{12}\alpha_1 + d_{yk}^{12}\alpha_2 + d_{zk}^{12}\alpha_3)\,(\alpha_1\,\varepsilon\,f_{xi}^{21} + \alpha_2\,\varepsilon\,f_{yi}^{21} + \alpha_3\,\varepsilon\,f_{zi}^{21}).$$

Oder nach (7a) und (9a) und wegen der Vertauschbarkeit der Richtungskosinus

$$\frac{c}{2\pi\nu_k}\,\varepsilon\,\bar{s}_k^{21}\,(\alpha_1\cos\alpha + \alpha_2\cos\beta + \alpha_3\cos\gamma)\,(\alpha_1\cos\lambda_1 + \alpha_2\cos\mu_1 + \alpha_3\cos\nu_1)\,\bar{e}_i^{12}$$
$$= \bar{d}_k^{12}(\alpha_1\cos\lambda_1 + \alpha_2\cos\mu_1 + \alpha_3\cos\nu_1)(\alpha_1\cos\alpha + \alpha_2\cos\beta + \alpha_3\cos\gamma)\,\frac{2\pi\nu_i}{c}\,\varepsilon\,\bar{f}_i^{21}.$$

Wenn man die Klammern ausmultipliziert, so sieht man wie oben, daß die Glieder mit $\alpha_i\,\alpha_k$ $(i \neq k)$ sich fortheben, wenn

$$\frac{c}{2\pi\nu_k}\,\varepsilon\,\bar{s}_k^{21} = -\,\bar{d}_k^{12}\,C_1, \qquad \frac{2\pi\nu_i}{c}\,\varepsilon\,\bar{f}_i^{21} = \bar{e}_i^{12}\,C_1; \tag{17a}$$

für C_1 gilt dasselbe wie für C.

Dann bleiben aber auf beiden Seiten die Glieder mit $\alpha_i^2 = 1$ stehen. Diese lassen sich auf beiden Seiten zusammenfassen, und man sieht, daß sie sich fortheben, wenn

$$\cos\alpha\cos\lambda_1 + \cos\beta\cos\mu_1 + \cos\gamma\cos\nu_1 = 0. \tag{17b}$$

Das heißt nach (7a) und (9a), die materielle Strömung und der mit ihr gleichgerichtete elektrische Strom fließen stets senkrecht zur elektrischen Kraft. Da diese radial vom Kern ausgeht, strömt also die elektrische und die materielle Substanz auf Kugeloberflächen, die mit dem Kern konzentrisch sind.

Sind (16) und (17) erfüllt, dann ist (15) die Lösung von (14). Jetzt sind wir auch in der Lage, die gewählten Proportionalitätsfaktoren $\frac{2\pi\nu_i}{c}$ bzw. $\frac{c}{2\pi\nu_i}$ in (15) zu begründen.

Wir führen zu diesem Zwecke die in Fourierreihen entwickelten Vektoren (2) in die Mieschen Gleichungen (1) ein. Man erhält dann Gleichungen zwischen Fourierreihen, die nur dann erfüllt sind, wenn alle Koeffizienten rechts und links übereinstimmen. Das gibt folgendes System von Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\pi\nu_i}{c}\,\varepsilon\,\varrho_i^{12} + \operatorname{div} s_i^{21} &= 0, \\ \frac{2\pi\nu_i}{c}\,\varepsilon\,b_i^{12} + \operatorname{rot} e_i^{21} &= 0, \qquad \operatorname{div} b_i^{12} = 0, \\ \frac{2\pi\nu_i}{c}\,\varepsilon\,f_i^{12} + \operatorname{grad}\psi_i^{21} &= e_i^{21}, \qquad \operatorname{rot} f_i^{12} = b_i^{12}, \\ -\frac{2\pi\nu_i}{c}\,\varepsilon\,d_i^{12} + \operatorname{rot} h_i^{21} &= s_i^{21}, \qquad \operatorname{div} d_i^{12} = \varrho_i^{12}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Man sieht sofort, daß die Glieder in (15) richtig dimensioniert sind. Außerdem erkennt man, daß unsere Wahl der noch willkürlichen reinen Zahl gleich 2π der Gleichung (15a) eine in ψ lineare und homogene Gestalt gibt. Unter Benutzung der dritten Gleichung (18) sowie von (16) und (9a) nimmt diese nämlich die Form an:

$$\left[\frac{2\pi\nu_i M}{c}\left(\frac{\alpha_1\cos\lambda_2}{C}+\frac{\alpha_2\cos\mu_2}{C}+\frac{\alpha_3\cos\nu_2}{C}\right)+\frac{2\pi\nu_1 M\alpha_4}{c}\right]\psi_i^{12} = -\left(\alpha_1\frac{\partial\psi_i^{12}}{\partial x}+\alpha_2\frac{\partial\psi_i^{12}}{\partial y}+\alpha_3\frac{\partial\psi_i^{12}}{\partial z}\right). \tag{19a}$$

Diese Gleichung läßt sich in die Diracsche Amplitudengleichung überführen. Setzt man nämlich in die Diracsche Wellengleichung

$$\alpha_1\left(\frac{\partial u}{\partial x_1}+\frac{2\pi e i}{hc}\mathfrak{A}_x u\right)+\alpha_2\left(\frac{\partial u}{\partial x_2}+\frac{2\pi e i}{hc}\mathfrak{A}_y u\right) + \alpha_3\left(\frac{\partial u}{\partial x_3}+\frac{2\pi e i}{hc}\mathfrak{A}_z u\right)+\frac{\alpha_4}{ic}\left(\frac{\partial u}{\partial t}-\frac{2\pi i}{h}Vu\right)+\frac{2\pi}{hc}\varepsilon_0 u = 0,$$

wo $\mathfrak{A}_x\mathfrak{A}_y\mathfrak{A}_z V$ die Vektorpotentiale und ε_0 gleich m_0c^2 ist, für u die Zeitabhängigkeit in der einfachen Form $e^{\frac{2\pi i s t}{h}}$, also $u = u_0 e^{\frac{2\pi i s t}{h}}$ an, so nimmt sie die Gestalt an:

$$\sum_1^3 \alpha_k\left(\frac{\partial u_0}{\partial x_k}+\frac{2\pi e i}{hc}\mathfrak{A}_k u_0\right)+\alpha_4\frac{2\pi}{hc}(\varepsilon - V)u_0+\frac{2\pi}{hc}\varepsilon_0 u_0 = 0. \tag{19b}$$

Man sieht, daß in (19a) noch das Glied $\frac{2\pi\varepsilon_0 u_0}{hc}$ fehlt.

Man erkennt aber, daß (15a) und (15b) noch nicht die allgemeinsten Lösungen von (14) sind, wenn man unter Verwendung von (9a) und (16) auch der linken Seite von (15b) eine durchsichtige Form gibt. Die linken Seiten von (15) lauten dann folgendermaßen:

$$\frac{2\pi\nu_i M}{c}\left(\frac{\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2+\alpha_4}{C}\right)\psi_i^{12},$$

$$\frac{c\,\varrho_i^{12}}{2\pi\nu_i M}\left(\frac{\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2+\alpha_4}{C}\right).$$

Das Produkt derselben wird gar nicht geändert, wenn man in den Klammern oben eine beliebige Konstante A/C subtrahiert und unten addiert, oder umgekehrt. Man muß dann nur in beiden Gleichungen statt $\frac{1}{C}$ schreiben $\frac{\sqrt{1+A^2}}{C}$. Es ist nämlich

$$\left(\frac{(\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2)}{C}\sqrt{1+A^2}+\alpha_4-\frac{A}{C}\right)$$

$$\left(\frac{(\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2)}{C}\sqrt{1+A^2}+\alpha_4+\frac{A}{C}\right)$$

$$=\frac{1+A^2}{C^2}+1-\frac{A^2}{C^2}.$$

Den gleichen Wert haben wir oben erhalten

$$\left(\frac{\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2}{C}+\alpha_4\right)\left(\frac{\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2}{C}+\alpha_4\right)$$

$$=\frac{1}{C^2}+1.$$

Die definitive Lösung (15a) ist also

$$\frac{2\pi\nu_i M}{c}\left(\frac{(\alpha_1\cos\lambda_2+\alpha_2\cos\mu_2+\alpha_3\cos\nu_2)}{C}\sqrt{1+A^2}+\alpha_4-\frac{A}{C}\right)\psi_i^{12}$$

$$=-\left(\alpha_1\frac{\partial\psi_i^{12}}{\partial x_1}+\alpha_2\frac{\partial\psi_i^{12}}{\partial x_2}+\alpha_3\frac{\partial\psi_i^{12}}{\partial x_3}\right)$$

Diese Gleichung enthält geradeso viele noch verfügbare Funktionen, daß man sie mit der Diracschen Amplitudengleichung (19b) identifizieren kann. Schreiben wir noch statt ν_i nach den Bemerkungen S. 416 und 417 E/h und nennen die absolute Größe des Vektors $\mathfrak{A}_x\,\mathfrak{A}_y\,\mathfrak{A}_z$ wie immer $\mathfrak{A}$, dann ist

$$M=\frac{E-V}{E};\quad A=\frac{E_0 i}{\sqrt{E^2+e^2\bar{\mathfrak{A}}^2}};\quad \sqrt{1+A^2}=\frac{e\mathfrak{A}}{\sqrt{E^2+e^2\bar{\mathfrak{A}}^2}};$$

$$C=-\frac{i(E-V)}{\sqrt{E^2+e^2\bar{\mathfrak{A}}^2}}.$$

Die Richtungskosinus von $\mathfrak{A}$ sind natürlich $\cos\lambda_2$, $\cos\mu_2$, $\cos\nu_2$. Das ist in der Tat sehr überraschend. Es handelt sich hier entweder um einen schwer verständlichen Zufall, oder es besteht Proportionalität zwischen der wellenmechanischen Funktion u und dem Mieschen Skalar φ.

Ein Umstand bedarf noch der Erörterung. Die Größen M, A und C sind Funktionen von E, also eigentlich für die verschiedenen Zustände des Atoms verschieden. Es ist z. B. $M = 1 - \frac{V}{E}$.

Aber V/E ist eine sehr kleine Größe, da E nicht die Energie des angeregten Zustandes allein ist, sondern diese vermehrt um die Ruhenergie des Elektrons, also beim Wasserstoff z. B.

$$E = m_0 c^2 - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2}.$$

Mit diesem Wert verglichen, ist V eine kleine Größe. Hier ist jetzt auch der Ort, um noch einmal auf die Vernachlässigung auf S. 425 zurückzukommen. Wir haben das Verhältnis ν_i/ν_k gleich der Einheit gesetzt. Da $\nu_i h = E_i$, so ist das sehr angenähert richtig, denn auch $\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2}$ ist gegen $m_0 c^2$ sehr klein. Wir haben auch noch eine andere Vernachlässigung uns gestattet. Eigentlich nämlich hätte man in den Gleichungen (15a) statt M den Wert M_i und in (15b) statt M den Wert M_k schreiben müssen, bevor man sie multipliziert, da M von dem Zustand abhängt. Nach den Ausführungen, die wir eben gemacht haben, ist aber $M_i \sim M_k \sim 1$. Immerhin ist das Termdifferenzgesetz nicht ganz streng erfüllt und das ist im Einklang mit der Beobachtung, die keine absolut scharfen Linien kennt*.

Auch ein anderer Punkt findet in diesem Zusammenhang seine völlige Aufklärung. Wir hatten oben auf S. 411 gesagt, daß das Termdifferenzgesetz den Koeffizienten der in Fourierreihen entwickelten Mieschen Vektoren nur dann Bedingungen auferlegt, wenn die Reihe der ν_i unvollständig ist. Das ist in hohem Maße der Fall, denn die ν_i sind alle von derselben Größenordnung, nämlich $\sim \frac{mc^2}{h}$ oder $\lambda_i \sim \frac{h}{mc} = 0{,}024$ Å. Die ν_i sind also von einer Größe, die auch die härtesten Röntgenstrahlen

* Spezialisiert man auf den Fall, daß nur ein Zustand im Atom angeregt ist, also $i = k$, so gelten alle Formeln des Kapitel 2 streng. Dieser ist dann, da die Energiedichte für $\nu_i = \nu_k$ von der Zeit abhängig ist, stabil und strahlungsfrei.

nicht erreichen, und mit sehr hohen Tönen von merklich gleicher Schwingungszahl zu vergleichen. Sind mehrere von diesen ν_i gleichzeitig angeregt, so vernichten sich infolge der von uns aufgestellten Gleichungen die Grundtöne, durch Interferenz die Grundschwingungen vollständig (was freilich auf akustischem Gebiet niemals möglich ist), und es bleiben die Differenztöne übrig. Diese sind erheblich tiefer als die Grundtöne und mit den im Spektroskop beobachteten Linien identisch.

Es bleibt nun noch übrig, zu untersuchen, welchen Sinn die zweite Gleichung (15b) besitzt. In (15a) und (15b) sind die Diracschen Größen α_i enthalten. Diese nicht dem gewöhnlichen Zahlenbereich angehörigen Gebilde sind in der aus (15a) abgeleiteten Diracschen Gleichung Transformationsmatrizen, die sich auf die Variable u beziehen. In bezug auf alle anderen Funktionen, wie z. B. auf die Vektorpotentiale in (15a), sind sie Konstanten und können daher wie die komplexen Zahlen ohne weiteres mit ihnen vertauscht werden. Mit der Variablen u hängen nun aber ψ_i und die übrigen Intensitätsgrößen unmittelbar zusammen, und diesen sind wieder die Quantitätsgrößen proportional. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich die α_i auch für die Mieschen Vektoren wie Matrizen verhalten. Wir sind nur insofern durch die vorhergehenden Rechnungen gezwungen, zu dieser Frage Stellung zu nehmen, als wir voraussetzen mußten, daß die Größen M, N, P, m, n, p und die neun Richtungskosinus der Amplitudenvektoren jedenfalls mit den α_i vertauschbar sind. Das genügte zur Ableitung sämtlicher Resultate, denn eine Vertauschung der α_i mit einer der übrigen Funktionen erwies sich nirgends nötig. Das liegt allerdings daran, daß wir in (15b) bei der Quantitätsgleichung die α_i hinter die Funktionen stellten. Das soll bedeuten, daß sie sich nicht auf diese beziehen. Gleichung (15b) ist also keine eigentliche Gleichung zwischen Größen wie (15a), sondern eine Gleichung zwischen zwei Operatoren, die auf (15a) angewandt z. B. die Grundgleichungen (14) ergibt.

Vergleich der Elektronenverteilung im Heliumgrundzustand nach verschiedenen Methoden.

Von **H. Bethe** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Die Berechnung des Energiewertes und der Eigenfunktion des He-Grundzustandes durch Hylleraas* macht es möglich, frühere Methoden zur Berechnung der Elektronenverteilung im Helium zu prüfen. Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der nach der Hartreeschen Methode des self-consistent field berechneten Verteilung mit den nach Hylleraas erhaltenen Resultaten.

Für die praktische Berechnung der Elektronen-$(\psi\overline{\psi})$-Verteilung in Atomen mit mehreren Elektronen kommen im wesentlichen vier Methoden in Frage:

1. Zurückführung des Problems auf die Lösung der Schrödingerschen Gleichung für ein Elektron. Dabei muß der Wirkung der anderen Elektronen auf das betrachtete durch eine Abänderung des Potentialansatzes gegenüber dem einfachen Ansatz „Kernladung durch Abstand vom Kern" Rechnung getragen werden, und zwar:

a) Man führt eine empirische oder halbtheoretische Abschirmungszahl s ein und betrachtet ein Elektron unter dem Einfluß des Potentials $\frac{Z-s}{r}$, so daß man auf Wasserstoffeigenfunktionen mit abgeändertem Maßstab geführt wird. Dieser Weg ist vor allem von L. Pauling** beschritten worden, der halbtheoretische Ansätze zur Berechnung der Abschirmungszahlen macht. Er wurde auch von Brück*** bei Berechnung der Bornschen Abstoßungsexponenten für heteropolare Kristalle und von mir**** bei Berechnung des mittleren Potentials im Kristall (Austrittsarbeit) benutzt. Die Methode stellt schon deshalb keine gute Näherung dar, weil das Gesetz „Potential umgekehrt proportional dem Kernabstand" sicher auch nicht annähernd erfüllt ist. Vielmehr muß die „Abschirmung" der Kernladung durch die anderen Elektronen mit wachsender Entfernung vom Kern immer größer werden, so daß das

* E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.
** L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.
*** H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.
**** H. Bethe, Ann. d. Phys. (4) **87**, 55, 1928, insbesondere siehe S. 107 ff.

Potential auf das betrachtete Elektron sicher sehr viel stärker abklingt als mit $1/r$. Dem trägt Rechnung

b) die Methode des dynamisch abgeschlossenen Feldes (self-consistent field) von Hartree*: Das Potential auf das betrachtete Elektron wird zusammengesetzt aus dem Potential des Kerns und dem Potential der räumlich kugelsymmetrisch verteilt gedachten Ladung der anderen Elektronen. Mit diesem Potentialansatz wird die Schrödingergleichung für die einzelnen Elektronen numerisch gelöst. Die sich ergebenden Energieparameter stimmen beim Rubidium-Ion für die inneren Elektronen bis auf 0,3 bis etwa 5 % mit den gemessenen Röntgentermen überein; ebenso wird der He-Grundterm auf $1^1/_2$ % genau geliefert; die optischen Terme des Rb^+ sind allerdings weniger gut getroffen (Fehler bis 20 %). Die radiale Elektronenverteilung selbst ist mit den gemessenen Intensitäten im Röntgeninterferenzbild des NaCl in befriedigender Übereinstimmung gefunden**. Nach Gaunt*** entspricht die Methode von Hartree einer Berechnung der Eigenfunktionen in erster und der Energiewerte in zweiter Näherung, wobei unwichtigere Matrixglieder sowie Austauschglieder vernachlässigt sind.

2. Zurückführung auf ein statistisches Vielelektronenproblem (Fermische Methode****). Hierbei wird das elektrische Feld gleichfalls als dynamisch abgeschlossen im Hartreeschen Sinne angesetzt, d. h. die Elektronen unter der Wirkung des von ihnen selbst erzeugten Feldes betrachtet, nur wird nicht jedes einzelne Elektron nach der dreidimensionalen Schrödingergleichung, sondern die Gesamtheit der Elektronen nach der Fermischen Statistik behandelt. Infolge ihres statistischen Charakters bewährt sich die Methode insbesondere bei Atomen sehr hoher Ordnungszahl, sie gestattet z. B., den MIII-Term des Urans auf 1 % genau zu berechnen†. Auf irgendwelche peripheren Eigenschaften des Atoms ist sie nicht bloß wegen ihres statistischen Charakters nicht anwendbar (die Elektronendichte an der Peripherie des Atoms ist ja keine stetige Funktion der Ordnungszahl), sondern auch wegen der geringen Elektronendichte in größerem Abstand vom Kern (Nichtentartung des Elektronengases). Die Fermische Elektronenverteilung entspricht im

* D. R. Hartree, Proc. Cambridge Soc. **24**, 89, 1928.

** R.W. James, I. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 334, 1928.

*** J. A. Gaunt, Proc. Cambridge Soc. **24**, 328, 1928.

**** E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

† F. Rasetti, ZS. f. Phys. **49**, 546, 1928.

Mittel der Hartreeschen, hat aber naturgemäß keine den „Schalen“ der alten Theorie entsprechenden Maxima und Minima*.

3. Wirkliche Lösung des Problems in der gegebenen Dimensionszahl. Dies erstrebenswerte Ziel ist neuerdings für den Heliumgrundzustand in einer schönen Arbeit von Hylleraas** erreicht worden. Hylleraas erhält den Grundterm des He auf 0,009 % genau, so daß wir auch seine Eigenfunktion als gute Näherung betrachten dürfen.

Es ist nun vielleicht interessant, beim Helium die Elektronendichteverteilung nach den drei ersten (Näherungs-) Methoden mit der nach Hylleraas (streng) berechneten zu vergleichen, um so einen Anhaltspunkt über die Leistungsfähigkeit der Näherungsmethoden zu gewinnen. Zu diesem Zwecke gehen wir aus von der bequemen Hylleraasschen Eigenfunktion dritter Näherung***:

$$\psi = k e^{-\frac{a}{2}(r_1 + r_2)} \mathfrak{Cof}\,\frac{b}{2}(r_1 - r_2)\, e^{\frac{c}{2} r_{12}}, \tag{1}$$

r_1, r_2 Abstand des ersten und zweiten Elektrons vom Kern in Wasserstoffradien als Einheit****, r_{12} gegenseitiger Abstand der Elektronen, $a = 3{,}63$, $b = 0{,}84$, $c = 0{,}40$, $k =$ Normierungsfaktor. Um zur Dichteverteilung (Aufenthaltswahrscheinlichkeit) des ersten Elektrons als Funktion seines Kernabstandes überzugehen, haben wir ψ^2 über die Koordinaten des zweiten Elektrons zu integrieren:

$$\left.\begin{aligned}
\varrho(r_1) &= \int \psi^2(r_1, r_2, r_{12})\, r_2^2\, dr_2 \sin\vartheta_2\, d\vartheta_2\, d\varphi_2, \\
&= 2\pi \int \psi^2 r_2^2\, dr_2\, \frac{r_{12}\, dr_{12}}{r_1 r_2}, \\
\varrho(r_1) &= 2\pi k^2 \sum_{i=1}^{4} e^{-(2a-c-\alpha_i) r_1} \cdot \left(\frac{8\alpha_i c}{(\alpha_i^2 - c^2)^3} \cdot \frac{1}{r_1} + \frac{2\alpha_i}{(\alpha_i^2 - c^2)^2}\right) \\
&\qquad - e^{-2ar_1} \cdot \left(\frac{8\alpha_i c}{(\alpha_i^2 - c^2)^3} \cdot \frac{1}{r_1} + \frac{2c}{(\alpha_i^2 - c^2)^2}\right), \\
\alpha_1 &= a - b, \qquad \alpha_2 = \alpha_3 = a, \qquad \alpha_4 = a + b.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Genau derselbe Ausdruck gilt für die Dichte des zweiten Elektrons. Normieren wir die Gesamtladung auf zwei Elektronenladungen:

$$\int \varrho(r)\, r^2\, dr = 2, \tag{3}$$

* D. R. Hartree, l. c. S. 119 [Die Thomassche Methode, mit der Hartree seine Resultate vergleicht (Proc. Cambridge Soc. **23**, 542, 1927), ist mit der Fermischen identisch].

** E. Hylleraas, l. c.

*** In dieser Näherung ergibt sich der Grundterm auf 0,15 % genau.

**** Hylleraas hat ein Viertel des Wasserstoffradius als Längeneinheit; seine Konstanten betragen infolgedessen ein Viertel der unseren.

so stellt $\varrho(r) r^2$ einfach die Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Elektrons zwischen r und $r + dr$ dar, d. h. das Hartreesche $-\frac{dZ}{dr}$ [$Z(r)$ ist die effektive Kernladung im Abstand r vom Kern = wirkliche Kernladung minus Anzahl der Elektronen innerhalb der Kugel mit dem Radius r um den Kern]. Man findet aus (2) und (3) für die Hylleraassche Elektronendichte

$$\varrho(r) r^2 = -\frac{dZ}{dr} = (3{,}43\, r^2 + 0{,}276\, r)\, e^{-2{,}39\, r} + (13{,}15\, r^2 + 1{,}61\, r)\, e^{-3{,}23\, r} + (14{,}70\, r^2 + 3{,}08\, r)\, e^{-4{,}07\, r} - (3{,}15\, r^2 + 4{,}97\, r)\, e^{-7{,}26\, r} \qquad (4)$$

und berechnet daraus die folgende Tabelle. Die nebenstehende Figur stellt die Dichteverteilung der Elektronen im Helium nach Hylleraas graphisch dar, und zeigt gleichzeitig in zehnfach vergrößertem Maßstab die Fehler der nach anderen Methoden berechneten Elektronenverteilung.

Tabelle.

Elektronenverteilung im Helium nach verschiedenen Methoden.

Abstand vom Kern in Wasserstoffradien	Elektronendichte nach			
	Wasserstoff-eigenfunktion mit Abschirmung	Hartree	Fermi	Hylleraas
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	0,27	0,30	0,85	0,31
0,2	0,76	0,83	0,96	0,84
0,3	1,21	1,28	0,98	1,29
0,4	1,54	1,57	0,95	1,59
0,6	1,77	1,73	0,85	1,73
0,8	1,60	1,55	0,76	1,54
1,0	1,28	1,25	0,65	1,23
1,2	0,93	0,94	0,58	0,93
1,4	0,65	0,68	0,51	0,67
1,6	0,43	0,48	0,44	0,48
1,8	0,28	0,33	0,38	0,33
2,0	0,18	0,22	0,33	0,23
2,2	0,11	0,15	0,29	0,16
2,4	0,065	0,10	0,26	0,11
2,6	0,039	0,06	0,23	0,073
2,8	0,023	0,04	0,21	0,049
3,0	0,013	0,026	0,19	0,033
3,5	0,003	0,009	0,15	0,012
4,0	0,001	0,003	0,11	0,004

Die Hartreesche Verteilung stimmt ersichtlich ausgezeichnet mit der nach Hylleraas berechneten überein. Zur Berechnung der wasserstoffähnlichen Verteilung wurde als „effektive Kernladung“ der von

Hylleraas in erster Näherung* berechnete gute Wert 27/16 eingesetzt. Trotzdem ergeben sich besonders in größerer Entfernung vom Kern beträchtliche Abweichungen zwischen der wasserstoffähnlichen und der Hylleraasschen Verteilung, welche natürlich bei Benutzung weniger gut fundierter Abschirmungszahlen noch sehr viel erheblicher werden.

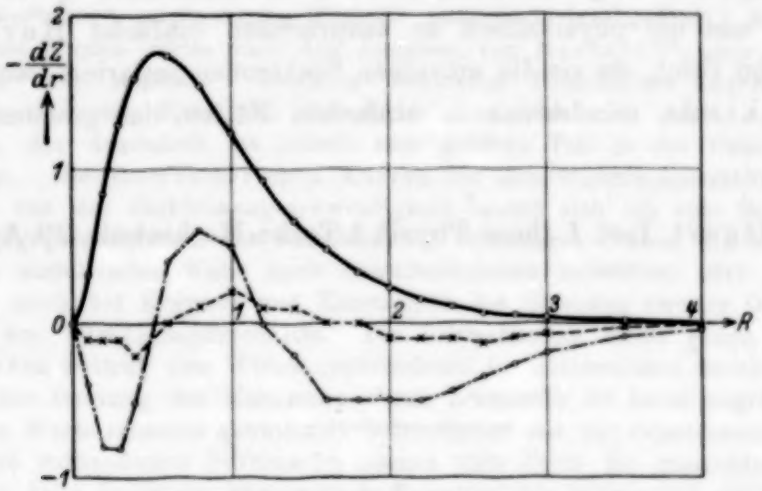


Fig. 1.

o——o Elektronenverteilung im He-Grundzustand nach Hylleraas.
×– – –× Fehler der Hartreeschen Verteilung } in zehnfach vergrößertem
o–·–o Fehler der Verteilung nach Wasserstofffunktion } Maßstab.
Abszisse: Kernabstand (in Wasserstoffradien).
Ordinate: Anzahl der Elektronen in gegebenem Kernabstand.

Die Fermische Verteilung als spezifisch statistische gibt natürlich beim Zweielektronenproblem die schlechteste Näherung, was selbstverständlich durchaus nicht gegen ihre Anwendung bei schweren Atomen spricht.

Die Hartreesche Methode scheint, nach diesem Beispiel zu urteilen, soweit es sich um die Berechnung der $\psi\psi$-Verteilung handelt, eine gute Näherung darzustellen. Die Hylleraassche Arbeit ist aber mit der Feststellung der Elektronendichteverteilung durchaus nicht erschöpft: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons ist wegen der gegenseitigen Abstoßung durchaus nicht unabhängig vom Aufenthaltsort des anderen [ψ ist Funktion von r_1, r_2 und r_{12} gleichzeitig und läßt sich nicht durch ein Produkt $\psi(r_1)\,\psi(r_2)$ darstellen]. Nur durch Berücksichtigung dieses Umstandes kommt Hylleraas zu der guten Annäherung des He-Grundterms. Infolgedessen tun wir der Hylleraasschen Arbeit

* E. Hylleraas, l. c. S. 352.

quasi Unrecht, indem wir über die Koordinaten des zweiten Elektrons integrieren, und müssen zum mindesten feststellen, daß die $\psi\bar{\psi}$-Verteilung allein keine vollständige Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung darstellt: Um die Energieparameter genau zu erhalten, ebenso wie zur Behandlung von Störungsproblemen, benötigt man die genaue Darstellung der Eigenfunktion im $3n$-dimensionalen q-Raum, und hier läßt uns die physikalisch so ansprechend einfache Hartreesche Methode im Stich, da sie die einzelnen Elektronen separiert, während die Hylleraassche mindestens in einfachen Fällen das gewünschte Ziel erreicht.

Stuttgart, Inst. f. theor. Physik d. Techn. Hochschule, 29. April 1929.

Der Ramsauereffekt im Argon.

Von **J. Holtsmark** in Trondhjem.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Die elastische Streuung von Elektronen in Argon ist nach der früher von H. Faxén und dem Verfasser* angegebenen Methode numerisch durchgeführt. Das mittlere Atomfeld des Argons wurde nach den Angaben von Hartree, aber mit Hinzufügung der vom stoßenden Elektron bewirkten Polarisation angesetzt. Vernachlässigt sind der Spin und die durch Austausch vom Atom ausgesandten Elektronen, der Austausch ist jedoch zum größten Teil in der Polarisation berücksichtigt. Die Ramsauerschen Kurven für den Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit lassen sich als eine Superposition von Wirkungsquerschnitten der verschiedenen Ordnungen deuten, die bei der Auflösung der einfallenden Welle nach Kugelfunktionen entstehen. Bei Argon und vermutlich auch bei Krypton und Xenon gibt die Streuung zweiter Ordnung das Maximum des Wirkungsquerschnitts. Die unelastischen Stöße geben nur einen unwesentlichen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt im untersuchten Bereich bis etwa 7 Volt. Eine Deutung des Maximums durch Austausch ist kaum begründet. Die berechneten Werte stimmen quantitativ befriedigend mit der experimentellen Kurve überein; die vorhandenen Differenzen können teils durch die gemachten Vernachlässigungen, teils durch die ungenügende Kenntnis der Polarisation erklärt werden.**

§ 1. Nach der Wellenmechanik ist die Streuung von Elektronen in einem Gas ein Beugungsphänomen, das in vielerlei Hinsicht analog zu der Streuung optischer Wellen an Hindernissen ist. Der parallele, homogene Elektronenstrahl kann als ebene monochromatische ψ-Welle angesetzt werden, deren Wellenlänge umgekehrt proportional zum Impuls der Elektronen ist, während die Atome oder Moleküle durch Inhomogenitäten ersetzt werden, wo der Brechungsindex für Elektronenwellen in bekannter Weise vom Potential abhängt.

Eine nähere Betrachtung der von Ramsauer und seinen Mitarbeitern*** experimentell bestimmten Wirkungsquerschnittskurven lassen diesen Sachverhalt deutlich hervortreten; die Ähnlichkeit mit den bekannten Kurven für die Intensitätsverteilung in Beugungsbildern ist unverkennbar. Der Wirkungsquerschnitt als Funktion der Geschwindigkeit oder der Wellenlänge des Elektronenstrahls zeigt im allgemeinen Maxima und Minima, die als Beugungsmaxima bzw. -minima erkannt werden sollen.

---

* H. Faxén und J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927 (I); J. Holtsmark, ebenda **48**, 231, 1928 (II); **52**, 485, 1928 (III). Im folgenden als bzw. I, II, III zitiert.

** D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 111, 1928, Part I.

*** Siehe z. B. E. Brüche, Ann. d. Phys. (4) **81**, 537, 1926; **82**, 25, 912, 1927; (5) **1**, 93, 1929.

Ein direkter Zusammenhang der Lage der Maxima und Minima mit den Anregungs- oder Resonanzspannungen ist nicht nachweisbar, im Gegenteil darf man anscheinend bei der Berechnung des Wirkungsquerschnitts die unelastischen Stöße auch etwas oberhalb der Anregungsspannung vernachlässigen.

Von Oppenheimer* wurde betont, daß man bei Berücksichtigung des Spins die Wellenfunktionen symmetrisieren muß, man erhält dann im allgemeinen zwei Wirkungsquerschnitte, je nachdem die zugehörige Wellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch in den Koordinaten des stoßenden und des zum Atom gehörigen Elektrons ist. Der tatsächliche Wirkungsquerschnitt ist ein statistischer Mittelwert von diesen beiden, wobei als Gewicht des antisymmetrischen Querschnitts das dreifache Gewicht des symmetrischen zu setzen ist. Das Atom wirkt gewissermaßen als ein Kristall, der die einfallende Welle mit unbestimmtem Spin in zwei Wellen mit relativ zur Spinachse des Atoms bestimmtem Spin auflöst. Bei einem Atom mit abgeschlossenen Schalen, wie Argon, wird der Unterschied der beiden Wirkungsquerschnitte vermutlich am kleinsten; dies rechtfertigt einigermaßen die Vernachlässigung des Spins, die in dieser Arbeit aus rechnerischen Gründen notwendig war.

Der Austausch zwischen stoßenden und gestoßenen Elektronen hat zweierlei Wirkung. Erstens wird der „Brechungsindex" im Atom dadurch beeinflußt, und zweitens kommen zu den direkt gestreuten Elektronen noch die vom Atom ausgesandten Elektronen hinzu. Nur der erstere Einfluß konnte in dieser Rechnung berücksichtigt werden, der zweite scheint bei Argon klein zu sein.

§ 2. Der Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt eines Atoms läßt sich ohne Spin in einer Form schreiben, welche den Zusammenhang mit der gewöhnlichen Theorie der Beugung an kleinen Kugeln besonders schön hervortreten läßt. Die einfallende ebene Welle mit dem zugehörigen Impuls p sei nach Kugelfunktionen aufgelöst:

$$e^{i p r \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l(r) P_l(\cos \vartheta) \tag{2,1}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} f_l(r) &= (-2ipr)^l \cdot \frac{d^l}{d(p^2 r^2)^l} \cdot \left(\frac{\sin pr}{pr}\right); \\ f_{-l-1}(r) &= \left(\frac{-2pr}{i}\right)^l \frac{d^l}{d(p^2 r^2)^l} \cdot \left(\frac{\cos pr}{pr}\right). \end{aligned}\right\} \tag{2,2}$$

* J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. (2) **32**, 361, 1928.

r ist der Abstand des Aufpunktes vom Atomzentrum, ϑ der Winkel zwischen r und dem Elektronenstrahl. Wir wollen die Glieder der Reihe (2,1) als stehende Kugelwellen l-ter Ordnung bezeichnen. Für große Werte von r gelten für $f_l(r)$ und $f_{-l-1}(r)$ die folgenden Formeln:

$$\left.\begin{aligned} f_l(r) &\to i^l \frac{1}{p\,r} \cdot \sin\left(p\,r - \frac{l}{2}\,\pi\right) \\ f_{-l-1}(r) &\to i\ \frac{1}{p\,r} \cdot \cos\left(p\,r - \frac{l}{2}\,\pi\right) \end{aligned}\right\} \tag{2,3}$$

und demnach

$$\lim_{r\to\infty} e^{i\,p\,r\cos\vartheta} \to \sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2\,l+1)\,.\,\sin\left(p\,r - \frac{l}{2}\cdot\pi\right).\,P_l(\cos\vartheta). \tag{2,4}$$

Andererseits ist die Lösung der Wellengleichung in einem kugelsymmetrischen Atomfeld ohne Spin und Kernbewegung aus den nicht normierten Eigenfunktionen

$$\psi_l(r)\,.\,P_l(\cos\vartheta) = [a_l f_l(r) + a_{-l-1} f_{-l-1}(r)]\,P_l(\cos\vartheta) \tag{2,5}$$

zusammengesetzt, wo a_l und a_{-l-1} Funktionen von r sind, die in I definiert wurden und sich bei wachsendem r Grenzwerten nähern. Mit (2,3) in (2,5) erhalten wir

$$\psi_l \to \frac{1}{p\,r}\cdot i^l\left[a_l \sin\left(p\,r - \frac{l}{2}\,\pi\right) + a_{-l-1}\,.\cos\left(p\,r - \frac{l}{2}\cdot\pi\right)\right] \tag{2,6}$$

oder auch

$$\psi_l \to \frac{R_l}{p\,r}\cdot i^l\,.\sin\left(p\,r - \frac{l}{2}\,\pi + \delta_l\right), \tag{2,61}$$

wo δ_l und R_l durch die Gleichungen definiert werden:

$$\cos\delta_l = \frac{a_l}{+\sqrt{a_l^2 + a_{-l-1}^2}}, \quad \sin\delta_l = \frac{a_{-l-1}}{+\sqrt{a_l^2 + a_{-l-1}^2}},$$
$$R_l = +\sqrt{a_l^2 + a_{-l-1}^2}\,. \tag{2,7}$$

Die absoluten Größen der $R_l\,(\infty)$ bestimmen lediglich die Normierung der ψ_l und sind für den Wirkungsquerschnitt belanglos.

Der Phasensprung $\delta_l\,(\infty)$ zwischen der aufgedrückten ebenen Welle und der Lösung der Wellengleichung ψ_l bestimmt den Wirkungsquerschnitt l-ter Ordnung. Wenn z. B. $\delta_l(\infty) = 0$ ist, so verschwindet der Wirkungsquerschnitt l-ter Ordnung. Wir können auf Grund der Gleichungen (2,61) den Streuprozeß im Atom durch eine Streuung an einer genügend großen Kugelfläche ersetzt denken, an welcher die Phasen der ψ-Wellen nach (2,61) vorgeschrieben sind.

Mit Hilfe der in I gegebenen Gleichungen findet man leicht:

Der gesamte Wirkungsquerschnitt und der Wirkungsquerschnitt bezogen auf die Winkel ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ der gestreuten Strahlung sind bzw.

$$Q = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi a^2}{p^2} \cdot (2l+1) \cdot \sin^2 \delta_l(\infty)^*, \tag{2,81}$$

$$Q(\vartheta)\, d\vartheta = \sum_{l',\, l=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) \cdot P_l P_{l'} \cdot \frac{2\pi a^2}{p^2}$$
$$\cdot \cos\left(\delta_l(\infty) - \delta_{l'}(\infty)\right) \sin \delta_l(\infty) \sin \delta_{l'}(\infty) \sin \vartheta \, d\vartheta. \tag{2,82}$$

Werden die Ausdrücke (2,7) in die Differentialgleichungen in (III) eingesetzt, so erhalten wir nach einfacher Rechnung:

$$\delta_l' = (-)^l \, 2\Phi p r^2 \cdot \frac{\psi_l^2}{R_l^2} \tag{2,91}$$

und

$$\delta_l(\infty) = \int_0^{\infty} 2\Phi p r^2 (-)^l \frac{\psi_l^2}{R_l^2} \, dr. \tag{2,92}$$

Der Integrand ist prinzipiell positiv, weil $(-)^l \cdot \frac{\psi_l^2}{R_l^2}$ für alle ganze l positiv bleibt. $\delta_l(\infty)$ ist also immer positiv, die Welle erhält im Atom immer eine positive Phasenänderung. Über die Abhängigkeit der Phasenänderung von p können wir keine allgemeine Aussage machen.

§ 3. Aus einer experimentellen Kurve des Wirkungsquerschnitts als Funktion des Streuwinkels lassen sich die Phasenänderungen bestimmen, indem man die Gleichungen (2,82) anwendet.

Es entsteht dann die Aufgabe, von den Phasenänderungen $\delta_l(\infty)$ rückwärts auf das Feld $\Phi_{n\,n}(r)$ zu schließen. Prinzipiell ist dies im allgemeinen möglich, wenn $\delta_l(\infty)$ entweder für alle p bei festem l oder für alle l bei festem p bekannt ist. Man erhält im allgemeinen verschiedene Felder, je nachdem die eine oder die andere Methode verwendet wird, denn die Polarisation ist nicht streng konstant, wenn mehr als ein Parameter geändert wird. Man dürfte am leichtesten zu einer Bestimmung des Feldes durch Probieren gelangen, indem man von einem möglichst guten Felde ausgeht und die $\cos \delta_l(\infty)$ und $\sin \delta_l(\infty)$ berechnet. Durch Abänderung des Feldes muß man versuchen, die Werte zur Übereinstimmung mit den experimentellen zu bringen. Im vorliegenden Falle konnte dies nicht durchgeführt werden, da Kurven für die Winkelabhängigkeit der

* a = Radius der Wasserstoffatome = $0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm.

Streuung nicht vorlagen. Es wurden daher die Kurven für die Abhängigkeit der Totalstreuung von der Wellenlänge zugrunde gelegt. Diese Methode ist weniger befriedigend, weil keine Anhaltspunkte für die $\cos \delta_l(\infty)$ aus den experimentellen Kurven gefunden werden können, auch können die $\sin^2 \delta_l(\infty)$ nicht voneinander getrennt werden.

§ 4. Das Atomfeld des Argons wurde mir freundlichst von Herrn D. R. Hartree mitgeteilt. Das Feld ist nach seiner Methode des „self consistent field" berechnet und für die Berechnung der Wellenfunktionen der starkgebundenen Elektronen gut geeignet. Für unsere Zwecke muß noch die „Polarisation" berücksichtigt werden, d. h. die Zusatzenergie wegen der Polarisation des Atoms durch das Wellenelektron. Wir wollen annehmen, daß diese Polarisation bei unendlicher Entfernung des Wellenelektrons durch den optischen Ausdruck gegeben ist, mit der doppelten potentiellen Energie

$$\frac{10{,}819}{r^4}$$

in den auch früher benutzten Hartreeschen Einheiten*. In der Nähe des Atoms hört dieser Ausdruck auf gültig zu sein, die Extrapolation bis zu $r = 0$ muß zunächst willkürlich vorgenommen werden. Sie wurde soweit wie möglich der von Sugiura** bei Na^+ berechneten ähnlich gemacht. Es wurden dann für verschiedene p-Werte die Wellenfunktionen berechnet, teilweise bis zur sechsten Ordnung. Dies geschieht am einfachsten direkt numerisch aus der nach Abspaltung der Kugelfunktionen entstehenden Wellengleichung***, später berechnet man dann die a_l und a_{-l-1} für $r = \infty$ und die $\sin^2 \delta_l(\infty)$. Es war nötig, die zuerst angesetzte Polarisation mehrfach zu ändern, bis eine befriedigende Kurve gefunden wurde. In der Fig. 1 und Tabelle 1 gebe ich mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Hartree das „self consistent field in second approximation" des Argons wieder. Als Ordinate ist nicht das Potential Φ_{nn} selbst, sondern die Größe $2\Phi_{nn}r^2$ in Hartreeschen Einheiten benutzt. Daneben ist die Feldkurve $2\Phi'_{nn}r^2$, welche die Polarisation mit enthält, eingezeichnet. Sie wurde bei den Berechnungen benutzt. In den weiteren Fig. 2, 3, 4 sind die zu Φ_{nn} gehörigen stehenden Kugelwellen der drei ersten Ordnungen dargestellt, sie sind numerisch nach der Methode

* Einheit der Länge $a = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm, Einheit der Energie $E = 13{,}6$ Volt $\cdot e$ Einheit des Impulses $p = 13{,}6 \cdot e/m$, e = Ladung des Elektrons, m = Masse des Elektrons.

** Y. Sugiura, Phil. Mag. (7) **4**, 495, 1927.

*** Vgl. Gl. (8,2) in III.

Tabelle 1. Atomfeld des Argons nach Hartree. Φ = mittleres Potential im Abstand r. Hartreesche Einheiten.

r	$2Z_p = 2\Phi r$	$2\Phi r^2$	r	$2Z_p = 2\Phi r$	$2\Phi r^2$
0	36,00	0	0,5	11,13	5,565
0,01	34,64	0,3464	0,6	9,68	5,808
0,02	35,33	0,7066	0,7	8,49	5,943
0,03	32,13	0,9639	0,8	7,42	5,936
0,04	31,01	1,2404	0,9	6,46	5,814
0,05	30,00	1,5000	1,0	5,59	5,59
0,06	29,06	1,7436	1,2	4,11	4,932
0,07	28,19	1,9733	1,4	2,97	4,158
0,08	27,38	2,1904	1,6	2,13	3,408
0,10	25,89	2,589	1,8	1,51	2,718
0,12	24,53	2,9436	2,0	1,07	2,14
0,14	23,27	3,2578	2,2	0,76	1,672
0,16	22,12	3,5392	2,4	0,53	1,272
0,18	21,03	3,7854	2,6	0,38	0,988
0,20	20,01	4,002	2,8	0,27	0,756
0,25	17,74	4,435	3,0	0,20	0,600
0,30	15,87	4,761	3,5	0,08	0,280
0,35	14,33	5,0155	4,0	0,03	0,120
0,40	13,07	5,228	4,5	0,01	0,045
			5,0	0,00	0,000

von Kutta-Runge berechnet. Daneben sind die zugehörigen $J_{l+\frac{1}{2}}$ eingezeichnet, aus denen die stehenden Kugelwellen in der einfallenden Welle durch Multiplikation mit $\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}$ entstehen. Die Phasendifferenzen

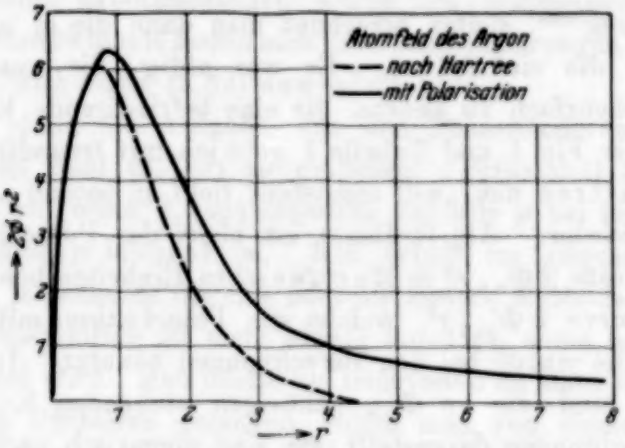


Fig. 1. Atomfeld des Argons in Hartreeschen Einheiten.

der beiden Arten von Wellen sind dann direkt anschaulich. Man bemerkt, daß die Phasendifferenz in einer bestimmten Ordnung mit p variiert, wie zu erwarten war. Aus den Funktionswerten für irgend einen großen Wert von r wurden dann die $a_l(\infty)$ und $a_{-l-1}(\infty)$ berechnet; die

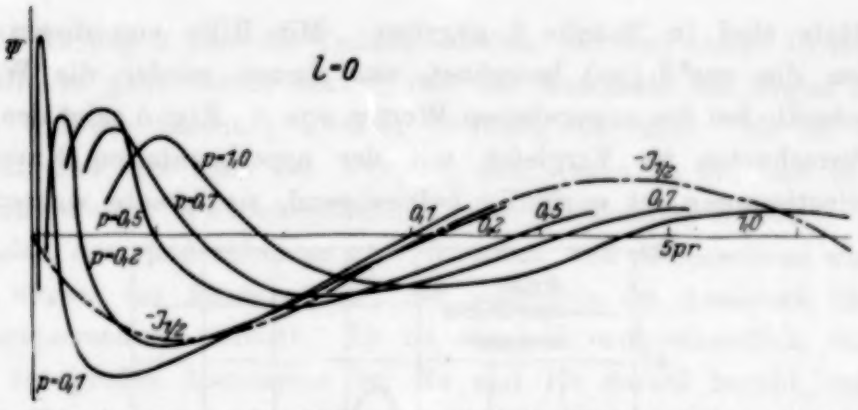


Fig. 2. Wellenfunktionen nullter Ordnung des stoßenden Elektrons bei verschiedenen Impulsen. Abszisse ist *pr*.

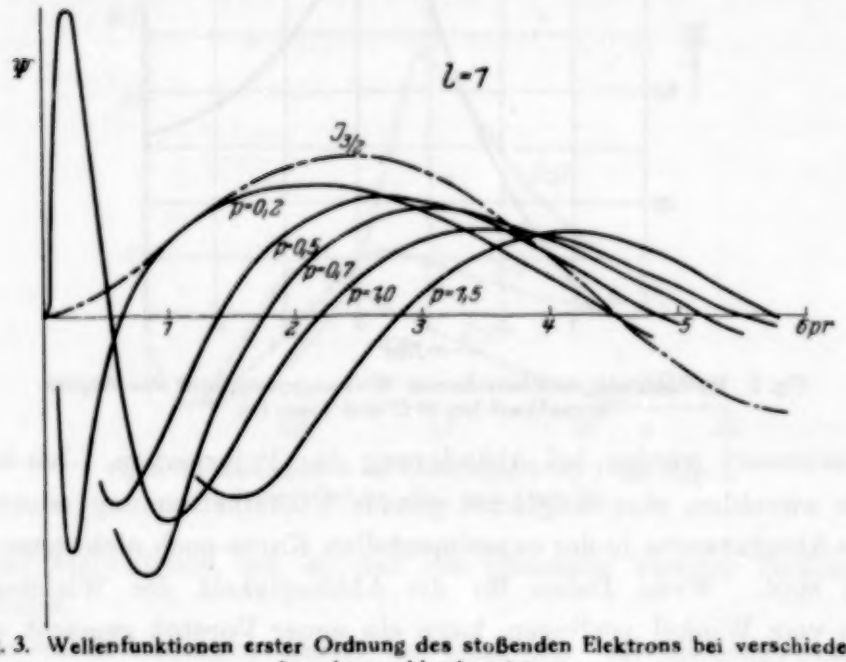


Fig. 3. Wellenfunktionen erster Ordnung des stoßenden Elektrons bei verschiedenen Impulsen. Abszisse ist *pr*.

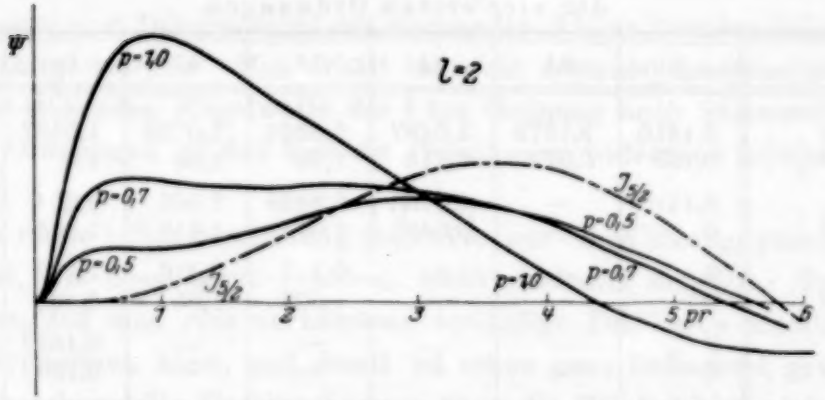


Fig. 4. Wellenfunktionen zweiter Ordnung des stoßenden Elektrons bei verschiedenen Impulsen. Abszisse ist *pr*.

Resultate sind in Tabelle 2 gegeben. Mit Hilfe von diesen Werten wurden die $\cos^2 \delta_l(\infty)$ berechnet, und daraus wieder die Wirkungsquerschnitte bei den angegebenen Werten von p. Fig. 5 zeigt den Verlauf der berechneten im Vergleich mit der experimentellen Kurve. Die Übereinstimmung ist vorläufig befriedigend, sie könnte wahrscheinlich

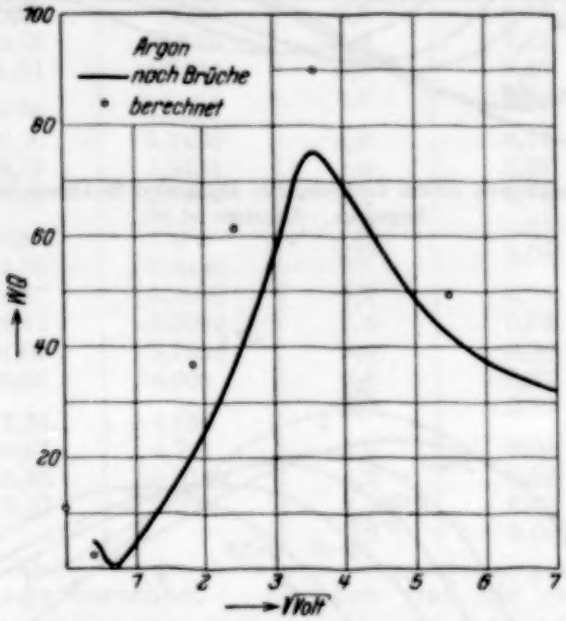


Fig. 5. Beobachteter und berechneter Wirkungsquerschnitt des Argons in cm^2/cm^3 bei 0^0 C und 1 mm Hg.

noch verbessert werden bei Abänderung der Polarisation. Ich halte es aber für zwecklos, eine möglichst genaue Übereinstimmung anzustreben, weil die Absolutwerte in der experimentellen Kurve noch nicht ganz sichergestellt sind. Wenn Daten für die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts vom Winkel vorliegen, kann ein neuer Vorstoß gemacht werden.

Tabelle 2. Phasenänderungen und Teilquerschnitte der vier ersten Ordnungen.

p	0	0,1	0,2	0,5	0,7	1,0	1,5
$\delta_0 - 2\pi$ . .	3,1416	3,1673	3,0487	2,4324	2,0779	1,5537	0,885
$Q_0/4\pi a^2$ . .	0,133	0,077	0,214	1,70	1,55	1,0	0,266
δ_1	3,1416	—	3,1169	2,8428	2,566	2,254	1,689
$Q_1/4\pi a^2$ . .	0	—	0,0451	1,024	1,817	1,845	1,32
δ_2	0	—	—	0,175	0,416	1,232	1,938
$Q_2/4\pi a^2$ . .	0	—	—	0,608	1,65	4,466	1,935
δ_3	0	—	—	—	—	0,1679	0,3737
$Q_3/4\pi a^2$ . .	0	—	—	—	—	0,196	0,416
δ_4	0	—	—	—	—	0,06	0,159
$Q_4/4\pi a^2$ . .	0	—	—	—	—	0,033	0,1

§ 5. In Fig. 6 sind die Teilquerschnitte der drei ersten Ordnungen dargestellt, es geht daraus hervor, daß das Maximum bei Argon hauptsächlich von der Streuung zweiter Ordnung herrührt. Es ist wahrscheinlich, daß dies auch bei Krypton und Xenon so ist, und es folgt daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß die Maxima dieser Gase bei wachsendem Atomfeld näher an $p = 0$ rücken und entsprechend wachsen müssen wegen des Faktors $1/p^2$, der allgemein im Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt auftritt. Es ist ebenfalls wahrscheinlich, daß das Fehlen des großen Maximums bei Ne und He darauf beruht, daß das

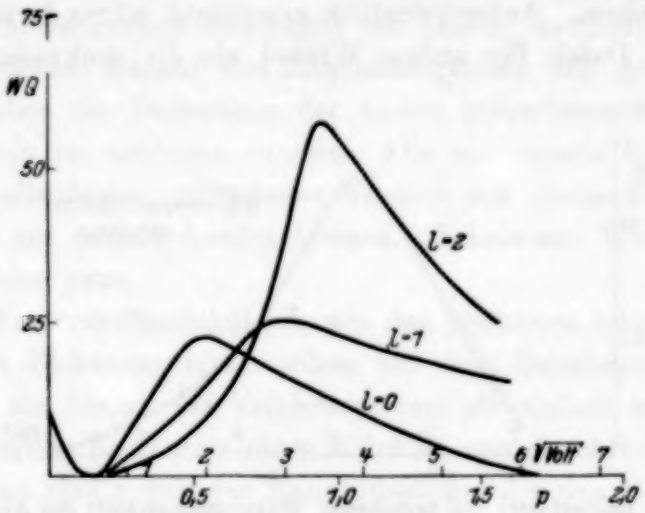


Fig 6. Teilquerschnitte der Ordnungen 0 bis 1 des Argons in cm^2/cm^3 bei 0^0 C und 1 mm Hg.

Atomfeld viel kleiner ist, so daß die Streuung zweiter Ordnung nur klein bleibt.

Unsere Rechnungen waren bis jetzt nur auf zentralsymmetrische Atome abgepaßt. Die von Herrn Brüche gefundenen äußerst interessanten Beziehungen zum Dipolmoment des streuenden Atoms konnten daher nicht berücksichtigt werden. Man erhält im nicht zentralsymmetrischen Falle aus einer stehenden Kugelwelle der l-ten Ordnung auch Streuwellen von anderen Ordnungen, so daß sich die Berechnung bedeutend komplizierter gestaltet.

Die rückwärtige Berechnung des Feldes aus der Wirkungsquerschnittskurve ist, wie oben hervorgehoben, nicht eindeutig möglich. Trotzdem scheint es, daß man eine vorhandene vorläufige Feldkurve ziemlich eindeutig korrigieren kann, und damit ist schon ganz bedeutend gewonnen. Wenn experimentelle Untersuchungen über die Winkelabhängigkeit und über den Verlauf bei sehr kleinen Geschwindigkeiten vorliegen, dürfte die

Methode als eine experimentelle Methode zur Bestimmung des Atomfeldes von Wert sein.

§ 6. Der Wirkungsquerschnitt für senkrechte Ablenkung kann aus unseren Resultaten berechnet werden mit Hilfe der Formeln (2,82). Die Berechnung für Argon ergibt die in Fig. 7 dargestellte Kurve. Zum Vergleich ist die von R. Kollath* gemessene Kurve in dieselbe Figur eingezeichnet. Diese Kurve ist noch etwas empfindlicher für Feldänderungen als die Kurve des totalen Wirkungsquerschnitts. Man darf daher die recht gute Übereinstimmung als eine Probe auf die frühere Rechnung ansehen. Außerordentlich erwünscht wären freilich auch hier experimentelle Daten für andere Winkel als die senkrechte Ablenkung.

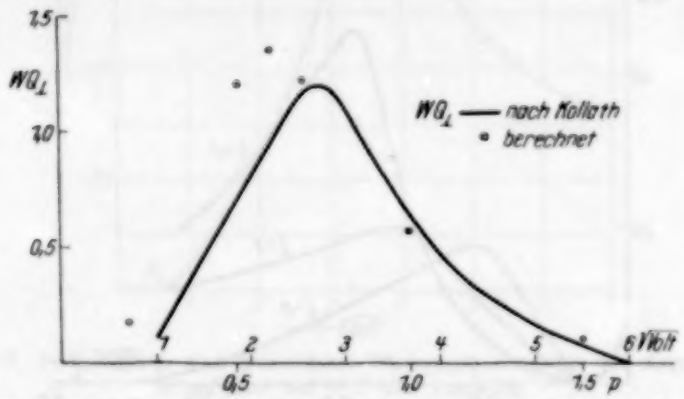


Fig. 7. Beobachteter und berechneter Wirkungsquerschnitt des Argons bei senkrechter Ablenkung.

§ 7. Die unelastischen Stöße sind in unserer numerischen Rechnung vernachlässigt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß sie große Änderungen bewirken werden, weil die berechnete und die experimentelle Kurve oberhalb der Anregungsspannung nahe zusammenfallen. Es ist somit ein Resultat unserer Rechnung, daß wir beim Streuproblem angenähert mit einem mittleren, festen Atomfeld rechnen dürfen, es ist aber durchaus nicht gesagt, daß dieses Feld dasselbe sein muß wie in anderen Problemen. Eben weil das Feld in Wirklichkeit ein Mittelwert ist, muß es für jedes Problem besonders berechnet werden.

Die numerischen Rechnungen wurden in dankenswerter Weise von Frl. J. Thaulow ausgeführt. Ich habe auch für bewilligte Geldmittel aus der Stiftung „Statens Videnskabelige forskningsfond“ zu danken.

Trondhjem, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule, 27. April 1929.

* R. Kollath, Ann. d. Phys. (4), 87, 259, 1928.

Die Terme des Wasserstoffmoleküls.

(Kurze Mitteilung.)

Von **G. H. Dieke** in Groningen.

(Eingegangen am 3. Mai 1929.)

Es wird versucht, die bisher im Spektrum des Wasserstoffmoleküls gefundenen Gesetzmäßigkeiten theoretisch zu deuten.

Die Analyse des Wasserstoffmolekülspektrums hat in der letzten Zeit, vor allem durch die Arbeiten von Richardson große Fortschritte gemacht. Nachdem genaue Messungen der Linien veröffentlicht waren, ist eine beträchtliche Anzahl von Regelmäßigkeiten mit großer Sicherheit bekannt. Über die Bedeutung der bisher gefundenen Niveaus scheint man aber noch im unklaren zu sein. Die vorliegende Note versucht zu zeigen, wie alle bisher gefundenen Niveaus von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erklärt werden können. Scheinbare Widersprüche verschwinden dann ganz.

Beim Wasserstoffmolekül ist, wie das Spektrum lehrt, die Wechselwirkung des Elektronendrehimpulses mit dem Bahnimpuls sehr gering, so daß auch die Linien des Triplettsystems als einfach erscheinen. Zur Charakterisierung der Terme eines Moleküls von der Art des Wasserstoffmoleküls kann man neben der Hauptquantenzahl τ den Bahnimpuls l des Valenzelektrons gebrauchen und bei langsamen Rotationen die Projektion dieses Bahnimpulses auf die Kernverbindungslinie. σ-, π-, δ-Terme bedeuten Terme mit $l = 0, 1, 2 \ldots$ Die Projektion auf die Kernverbindungslinie wird durch einen hinzugefügten großen griechischen Buchstaben angegeben, und schließlich noch durch einen Index a oder b, je nachdem die in den Kernen antisymmetrische Lösung ungerade oder gerade Werte des Totalimpulses j hat. Bei stärkeren Rotationen treten Entkopplungserscheinungen auf. Für diesen Fall ist das Verhalten der Terme kürzlich genauer vom Verfasser untersucht worden*. Die dabei erhaltenen Resultate legen die folgende Interpretation des H_2-Spektrums nahe.

Theorie und Erfahrung stimmen darin überein, daß der Normalzustand des H_2-Moleküls der $1\,{}^1\sigma\,\Sigma$-Zustand ist. Die Analyse des ultravioletten Bandenspektrums hat gelehrt, daß die mit dem Grundterm kombinierenden zweiquantigen Terme $2\,{}^1\pi\,\Sigma_b$- und $2\,{}^1\pi\,\Pi_{a,b}$-Terme sind

* G. H. Dieke, ZS. f. Phys. 1929. Im Erscheinen begriffen. Eine qualitative Diskussion der Entkopplungserscheinungen beim He_2-Molekül findet man bei W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

(B- und C-Niveau von Dieke und Hopfield). Richardson fand kürzlich zwei neue Terme, die mit dem $2\,^1\pi\,\Sigma$-Term kombinieren. Der eine, der nur P- und R-Zweige gibt, ist deshalb ein Σ-Term, und zwar zeigt sein Verhalten deutlich, daß es der $3\,^1\delta\,\Sigma$-Term sein muß. Dieser Term hat nämlich die Eigenschaft, daß das Rotationsniveau mit $j = 0$ höher liegt als das mit $j = 1$. Das müssen wir gerade für einen $\delta\,\Sigma$-Term erwarten. Für starke Entkopplung ist die Energie dieses Termes nämlich proportional mit $(j - 2)\,(j - 1)$. Der andere von Richardson gefundene Term gibt nur Q-Zweige und ist deshalb als $3\,^1\delta\,\Pi_b$-Term anzusehen. Man muß außerdem noch R- und P-Zweige erwarten, die von der Kombination des $3\,^1\delta\,\Pi_a$-Termes mit dem $2\,^1\pi\,\Sigma$-Terme herrühren. Richardson scheint auch die hierzu gehörigen Banden gefunden zu haben, wie aus einer Bemerkung am Ende seiner letzten Arbeit hervorgeht. Die Unmöglichkeit, die neuen Terme durch die gebräuchlichen Formeln darzustellen, rührt von der Entkopplung des Elektronenbahnimpulses her. Die Abweichungen sind genau von der theoretisch zu erwartenden Art.

Im Triplettsystem sind die Erweiterungen der Fulcherbanden bekannt, die Übergängen $\tau\,^3\pi\,\Pi_{a,b} \rightarrow 2\,^3\sigma\,\Sigma_a$ zugeschrieben werden müssen. (Endterm zeigt keine Entkopplungserscheinungen und hat ungerade j-Werte für den antisymmetrischen Fall. Anfangsterme sind nur schwach entkoppelt.) Der $3\,^3S$-Term von Richardson ist offenbar $3\,^3\pi\,\Sigma_b$. Der Abstand zwischen $3\,^3\pi\,\Sigma$ und $3\,^3\pi\,\Pi$ ist 1023. Das ist ungefähr die zu erwartende Größenordnung. (Beim He_2-Molekül ist dieser Abstand 2970.)

Nimmt man die hier vorgeschlagene Erklärung der Struktur der H_2-Terme an, dann findet man eine vollständige Analogie zwischen der inneren Struktur des H_2- und des He_2-Spektrums. Die bis jetzt gefundenen Triplettbanden sind analog der von Fowler und Curtis im He_2-Spektrum gefundenen Hauptserie. Die übrigen Banden sind bis jetzt im He_2-Spektrum noch nicht aufgefunden*. Ihre Struktur und Lage läßt sich aber genau vorhersagen. Man muß im H_2-Spektrum noch eine Reihe

---

* Anm. bei der Korrektur. Es ist mir inzwischen gelungen, die den bis jetzt gefundenen Wasserstoff p a r banden analogen Banden im Triplettsystem des He_2-Spektrums zu identifizieren. Es sind dies die Kombinationen der folgenden Termkomplexe mit dem neuen $2\,\pi\,\Sigma$-Term: $4\,\sigma$, $4\,\delta$ (im roten), $5\,\sigma$, $5\,\delta$ (bei λ 535 mμ; das Vorhandensein dieser Bande wurde ursprünglich von Merton und Pilley entdeckt), $6\,\sigma$, $6\,\delta$ (bei λ 495 mμ; diese sowie die Bande bei 535 wurden teilweise schon von Fujioka analysiert). Die Struktur dieser Banden ist in allen Einzelheiten der Struktur der entsprechenden Wasserstoffbanden analog. Sie werden später in dieser Zeitschrift ausführlich beschrieben werden.

anderer Banden erwarten, die den im He_2-Spektrum gefundenen Banden analog sein müssen.

Eine mehr ins einzelne gehende quantitative Begründung der hier skizierten Auffassung von der Struktur der H_2-Terme wird an anderer Stelle gegeben werden.

Birge* hat schon früher die damals bekannten Terme klassifiziert; seine Resultate sind mit den hier gegebenen im Einklang. Seine Bezeichnung ist aber, wie man jetzt weiß, zur vollständigen Charakterisierung der Terme nicht ausreichend. Dagegen gaben Mecke und Finkelnburg** kürzlich eine vollständig andere Auffassung von der Struktur des H_2-Spektrums. Sie deuten im Gegensatz zu Richardson das Orthospektrum als Singulett- und das Paraspektrum als Triplettsystem. Da aus theoretischen Gründen der Grundzustand dem Singulettsystem angehören muß, sind sie genötigt, die ultravioletten Lymanbanden als Singulettriplett-Interkombinationen anzusehen. Sie stützen diese Auffassung durch die Ankündigung neuer Banden, die sie mit $2\,^3S - 3\,^3P_0$, $3\,^3P_1$, $3\,^3P_2$ bezeichnen.

Mir scheinen sehr schwerwiegende Gründe gegen die Auffassung von Mecke und Finkelnburg zu sprechen. Man muß erwarten, daß die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahnimpuls bei den leichten Molekülen außerordentlich klein ist, wodurch Singulett-Triplett-Interkombinationen, wenn überhaupt, dann doch nur sehr schwach vorkommen können und deshalb nicht Anlaß zu den stärksten Linien des Spektrums geben können. Das steht im Einklang mit der Erfahrung beim Helium- und anderen leichten Molekülen. Auch kommt man mit der Mecke-Finkelnburgschen Auffassung zu Schwierigkeiten bei der Erklärung des kontinuierlichen Spektrums.

Eine Entscheidung wird jedoch erst nach Erscheinen der vollständigen Resultate der Bonner Autoren möglich sein. Aus der kurzen Beschreibung der Eigenschaften der von ihnen gefundenen Banden in den Naturwissenschaften hat es den Anschein, daß unsere $^1\delta\,\Sigma$-, $^1\delta\,\Pi_a$- und $^1\delta\,\Pi_b$-Terme mit den $^3P_0$-, $^3P_1$-, $^3P_2$-Termen von Mecke und Finkelnburg identisch sind.

Zusatz bei der Korrektur. Drei neue Artikel von Richardson und Davidson*** und die ausführliche Arbeit von Finkelnburg und

* R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. **14**, 12, 1928.
** Naturwissensch. **17**, 255, 1929.
*** Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 466; (A) **124**, 50, 69, 1929.

Mecke*, die inzwischen erschienen sind, machen eine klarere Beurteilung möglich. Zieht man die Banden in Betracht, deren Analyse gut gesichert erscheint, so findet man die theoretischen Erwartungen vollkommen bestätigt. Außerdem fanden Richardson und Davidson noch eine Reihe von Banden, die sich schwierig in das theoretische Schema einfügen lassen. Es hat aber den Anschein, daß bei einigen dieser Banden die Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen des Anfangszustandes und die Zusammenfassung der Schwingungsterme zu einem bestimmten Elektronenniveau verändert werden muß. Für dergleichen Banden stimmen sehr oft Finkelnburg und Meckes und Richardson und Davidsons Analysen nicht miteinander überein. Genauer wird darauf in der ausführlicheren Arbeit eingegangen werden. Die folgende Zusammenstellung erleichtert den Vergleich der in der vorliegenden Mitteilung gegebenen Interpretation mit den Resultaten der oben genannten Autoren.

Übergang	Richardson und Davidson	Finkelnburg und Mecke
$o\,\Sigma \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$	$^1K \rightarrow 2\,^1S$	$^3D \rightarrow 2\,^3S$
$\delta\,\Sigma \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$	$^1C \rightarrow 2\,^1S$	$^3P_2 \rightarrow 2\,^3S$
$\delta\,\Pi_b \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$	$^1B \rightarrow 2\,^1S$	$^3P_1 \rightarrow 2\,^3S$
$\delta\,\Pi_a \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$	$^1A \rightarrow 2\,^1S$	$^3P_0 \rightarrow 2\,^3S$
$2\,o\,\Sigma \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma(?)$	infrared system	$^3X \rightarrow 2\,^3S$

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

* ZS. f. Phys. **54**, 597, 1929.

Der Vorgang des radioaktiven Zerfalls unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie.

Von **Chr. Møller** in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. April 1929.)

Es wird gezeigt, wie die Rechnungen von Gamow und Kudar für den eindimensionalen Fall mit Berücksichtigung der Relativitätstheorie durchzuführen sind. Es ergibt sich, daß die Diracsche relativistische Theorie des Einkörperproblems für α-Teilchen im wesentlichen dieselben Resultate liefert wie die Klein-Gordonsche Theorie. Die Relation zwischen Zerfallskonstante und Energie der ausgesandten Teilchen erfährt eine kleine Korrektion, die eigentümlicherweise für kleine Geschwindigkeiten der Teilchen am größten ist. Setzen wir die Lichtgeschwindigkeit gleich Unendlich, so erhalten wir die Resultate der Schrödingerschen Theorie. Dadurch stellt sich ein Fehler in den früheren Rechnungen heraus.

§ 1. Von den verschiedenen Vorschlägen zu einer mathematischen Beschreibung des radioaktiven Zerfalls ist wohl der ursprüngliche von Gamow* gegebene, wo mit gedämpften Lösungen der Wellengleichungen operiert wird, der natürlichste und einfachste. Es kann sich bei einer solchen Beschreibung nur darum handeln, in einfachster Weise die Axiome der Rutherford-Soddyschen Zerfallstheorie aus den Grundvorstellungen der Quantenmechanik abzuleiten, und das geschieht eben am leichtesten, indem man gedämpfte Wellen betrachtet, deren Dämpfungskonstante mit der Zerfallskonstante der Rutherford-Soddyschen Theorie identifiziert wird. Die Gamowschen Rechnungen sind für den Fall einer rechteckigen Potentialschwelle von Kudar** wiederholt und strenger durchgeführt. Es dürfte jedoch von Interesse sein, zu zeigen, wie diese Rechnungen unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie durchzuführen sind. Die erste Frage, welche uns begegnet, ist die, welche Theorie man benutzen soll. Man wäre von vornherein geneigt, die Diracsche relativistische Theorie des Einkörperproblems*** zugrunde zu legen, da die Argumente, welche Dirac zur Aufstellung seiner Theorie veranlaßten, nicht notwendig nur für die negativen Elementarteilchen stichhaltig sind. Es ist aber doch zweifelhaft, ob man die Diracsche Theorie auf α-Teilchen anwenden darf; denn es hat sich aus mannigfachen Beobachtungen gezeigt, daß die α-Teilchen wahrscheinlich keinen Spin haben. Die nächstliegende Annahme ist nun die, daß das Verhalten der α-Teilchen durch die ältere

* G. Gamow, Zur Quantentheorie des Atomkernes. ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.
** J. Kudar, Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. Ebenda **53**, 95, 1929.
*** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **117**, 610, 1927.

Klein-Gordonsche relativistische Wellengleichung richtig wiedergegeben wird. Für das Problem der Radioaktivität ist es aber gleichgültig, welche von diesen Theorien man benutzt, da die Abweichungen in den Resultaten, wie sich im Laufe unserer Rechnungen zeigen wird, bedeutungslos sind. Wenn man die Lichtgeschwindigkeit gleich Unendlich setzt, gehen die Resultate beider Theorien in diejenigen der (nichtrelativistischen) Schrödingerschen Theorie über, dadurch stellt sich ein Fehler in den Kudarschen Rechnungen heraus.

Die Diracsche Theorie ergibt einfachere Schlußformeln als die Klein-Gordonsche, daher werden wir die Rechnungen ausführlich nur unter Zugrundelegung der Diracschen Theorie durchführen und uns darauf beschränken, durch kurze Bemerkungen den Gang der Rechnungen nach der Klein-Gordonschen Theorie anzudeuten. Die Benutzung der Diracschen Theorie bringt den Vorteil mit sich, daß die Rechnungen auch für Elektronen und Protonen gelten. Einer Theorie der β-Strahlung scheinen jedoch so tiefliegende Schwierigkeiten entgegenzustehen, daß wohl keine Hoffnung besteht, diese Rechnungen für Elektronen zu verwerten. Auf Protonen angewandt, stehen sie dagegen in nahem Zusammenhang mit dem Problem der Atomzertrümmerung. Die den Rechnungen zugrunde gelegte Schematisierung ist aber so stark, daß man richtige quantitative Aussagen nicht erwarten kann.

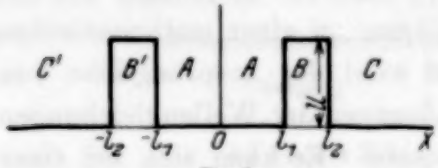


Fig. 1.

§ 2. Wir beschränken uns auf den eindimensionalen, in der Fig. 1 skizzierten Fall. In den Gebieten A, C, C' sei das Potential $U = 0$, in B und B' dagegen konstant gleich U. Die Aufgabe ist zu untersuchen, unter welchen Bedingungen nach der Diracschen Theorie gedämpfte, zu beiden Seiten vom Innengebiet A weglaufende Wellen existieren können, und zwar interessiert uns nur der Fall, wo die Ladungsverteilung zu jeder Zeit zum Mittelpunkt O vollständig symmetrisch ist. Die Diracschen Gleichungen lauten:

$$\left\{\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t} - U + \frac{c}{c}\sum_{i=1}^{3}\alpha_i\left(-\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x_i}\right) + \beta mc\right\}\psi' = 0, \qquad (1)$$

wo ψ' eine Funktion der kartesischen Koordinaten x_1, x_2, x_3 und der Zeit t ist, und aus vier Komponenten ψ'_μ ($\mu = 1, 2, 3, 4$) besteht, während U das Potential und m die Ruhemasse des Elektrons ist. Die

Größen α_i und β sind vierzeilige Matrizen, die folgenden Relationen genügen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_i^2 = \beta^2 = 1; \quad \alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0 \qquad (i = 1, 2, 3) \\ \alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3) \end{aligned}\right| \tag{2}$$

Wenn γ irgend eine vierzeilige Matrix ist, wird $\gamma\psi'$ durch $\sum_{\nu=1}^{4} \gamma_\mu, \psi'_\nu$ definiert. Sind α_i, β Hermitesche Matrizen, was wir hier annehmen wollen (es läßt sich durch passende Wahl des Matrixsystems immer erreichen), so werden die adjungierten Funktionen φ' zu den ψ' konjugiert komplex. Für den Fall ebener gedämpfter Wellen machen wir den Ansatz

$$\psi' = e^{-\frac{2\pi i}{h} Et} \cdot \psi(x), \quad E = E_0 - \frac{ih\lambda}{4\pi}.$$

λ ist die Dämpfungskonstante, E_0 die Energie des zugeordneten Massenteilchens. (1) verwandelt sich dadurch in

$$\left\{\frac{E-U}{c} - \frac{ih}{2\pi}\alpha\frac{\partial}{\partial x} + \beta mc\right\}\psi = 0, \tag{3}$$

wenn $\alpha_1 = \alpha$ und $x_1 = x$ gesetzt wird.

Im Gebiet A ist $U = 0$, man zeigt dann leicht, daß die allgemeine Lösung unserer Gleichung von der Form

$$\psi_A = A_+ e^{\frac{2\pi i}{h} px} + A_- e^{-\frac{2\pi i}{h} px} \tag{4}$$

ist, wo

$$p = \sqrt{\left(\frac{E}{c}\right)^2 - m^2c^2} \tag{5}$$

und A_+ und A_- von x unabhängige Größen sind, die aus je vier Komponenten bestehen und folgenden rein algebraischen Gleichungen genügen:

$$\left\{\frac{E}{c} + \alpha p + \beta mc\right\} A_+ = 0, \tag{6}$$

$$\left\{\frac{E}{c} - \alpha p + \beta mc\right\} A_- = 0. \tag{6a}$$

Nach der Schrödingerschen Theorie kann man nun die Symmetrie des Problems dadurch zum Ausdruck bringen, daß man $A_+ = A_-$ setzt, diese Gleichung ergibt dann, wie von Kudar* gezeigt, die Eigenwerte des Problems. In der Diracschen Theorie dagegen ist eine solche Gleichsetzung von A_+ und A_- nicht möglich, da das gegen die Gleichungen (6) und (6a) verstoßen würde. Eine Symmetrie der Eigenlösungen in bezug

* J. Kudar, l. c.

auf den Kernmittelpunkt ist also ausgeschlossen; dagegen kann man selbstverständlich eine Symmetrie der allein physikalisch beobachtbaren Ladungs- und Stromdichte um den Mittelpunkt haben. Wir sind aus diesen Gründen gezwungen, in der Diracschen Theorie folgendermaßen zu verfahren: An den Unstetigkeitsflächen des Potentials gelten gewisse Randbedingungen, die einfach Stetigkeit aller Komponenten von ψ an diesen Flächen ausdrücken*. Sie genügen gerade, um die Lösung (4) eindeutig in die Gebiete B, B' und weiter in die Gebiete C, C' hinein fortzusetzen. Es lassen sich also A_+ und A_- einerseits durch die Amplituden der in C nach rechts laufenden Welle, andererseits durch die Amplituden der in C' nach links laufenden Welle ausdrücken. Die Gleichsetzung der beiden so erhaltenen Ausdrücke für A_+ und der beiden Ausdrücke für A_- ergeben ein System von Gleichungen zwischen den Amplituden der in C und C' fortlaufenden Wellen. Die Forderung der Erfüllbarkeit dieses Gleichungssystems liefert dann, wie wir sehen werden, eine komplexe Bedingungsgleichung für die komplexen E-Werte.

Wir haben also zunächst die Lösung (4) in die Gebiete B und B' fortzusetzen. In diesen ist die allgemeine Lösung durch

$$\psi_B = B_+ e^{\frac{2\pi i}{h} kx} + B_- e^{-\frac{2\pi i}{h} kx}, \tag{7}$$

bzw. durch

$$\psi_{B'} = B'_+ e^{\frac{2\pi i}{h} kx} + B'_- e^{-\frac{2\pi i}{h} kx} \tag{7'}$$

gegeben, wo

$$k = \sqrt{\left(\frac{E-U}{c}\right)^2 - m^2 c^2} \tag{8}$$

und die konstanten Größen $B_\pm$ und $B'_\pm$ folgenden Gleichungen genügen:

$$\left\{\frac{E-U}{c} + \alpha k + \beta m c\right\}\begin{Bmatrix} B_+ \\ B'_+ \end{Bmatrix} = 0. \tag{9}$$

$$\left\{\frac{E-U}{c} - \alpha k + \beta m c\right\}\begin{Bmatrix} B_- \\ B'_- \end{Bmatrix} = 0. \tag{9a}$$

An der Fläche $x = l_1$ ergeben die Randbedingungen:

$$A_+ e^{\frac{2\pi i}{h} p l_1} + A_- e^{-\frac{2\pi i}{h} p l_1} = B_+ e^{\frac{2\pi i}{h} k l_1} + B_- e^{-\frac{2\pi i}{h} k l_1}. \tag{10}$$

Aus (6), (6a) erhält man aber leicht

$$A_+ e^{\frac{2\pi i}{h} p l_1} - A_- e^{-\frac{2\pi i}{h} p l_1} = -\frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c} + \beta m c\right)\left(B_+ e^{\frac{2\pi i}{h} k l_1} + B_- e^{-\frac{2\pi i}{h} k l_1}\right), \tag{10a}$$

* Vgl. O. Klein, Z. f. Phys. **53**, 157, 1929.

durch Addition und Subtraktion dieser Gleichungen ergibt sich dann unmittelbar:

$$A_+ = \frac{1}{2}\left[1-\frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c}+\beta mc\right)\right]\cdot\left[B_+ e^{\frac{2\pi i}{h}(k-p)l_1} + B_- e^{-\frac{2\pi i}{h}(k+p)l_1}\right]. \quad (11)$$

$$A_- = \frac{1}{2}\left[1+\frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c}+\beta mc\right)\right]\cdot\left[B_+ e^{\frac{2\pi i}{h}(k+p)l_1} + B_- e^{-\frac{2\pi i}{h}(k-p)l_1}\right]. \quad (11a)$$

In derselben Weise ergeben die Randbedingungen für $x = -l_1$ folgende Relationen, die aus (11), (11a) durch Vertauschung von l_1, B_+, B_- mit $-l_1$, B'_+, B'_- hervorgehen:

$$A_+ = \frac{1}{2}\left[1-\frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c}+\beta mc\right)\right]\cdot\left[B'_+ e^{-\frac{2\pi i}{h}(k-p)l_1} + B'_- e^{\frac{2\pi i}{h}(k+p)l_1}\right], \quad (12)$$

$$A_- = \frac{1}{2}\left[1+\frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c}+\beta mc\right)\right]\cdot\left[B'_+ e^{-\frac{2\pi i}{h}(k+p)l_1} + B'_- e^{\frac{2\pi i}{h}(k-p)l_1}\right]. \quad (12a)$$

In den Gebieten C und C' ist die allgemeine Lösung wieder von der Form (4), aber da wir uns nur für die vom Mittelpunkt weglaufenden Wellen interessieren, setzen wir

$$\psi_C = Ce^{\frac{2\pi i}{h}px}, \quad (13)$$

$$\psi_{C'} = C'e^{-\frac{2\pi i}{h}px}, \quad (13')$$

wo p durch (5) bestimmt ist, und C bzw. C' analog mit A und B den Gleichungen

$$\left\{\frac{E}{c}+\alpha p+\beta mc\right\} C = 0, \quad (14)$$

$$\left\{\frac{E}{c}-\alpha p+\beta mc\right\} C' = 0 \quad (14a)$$

genügen. Die Randbedingungen bei $x = l_2$ und $x = -l_2$ ergeben dann folgende mit (11), (11a) und (12), (12a) analoge Bedingungen:

$$B_+ = \frac{1}{2}\left[1-\frac{\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c}+\beta mc\right)\right] Ce^{\frac{2\pi i}{h}(p-k)l_2}, \quad (15)$$

$$B_- = \frac{1}{2}\left[1+\frac{\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c}+\beta mc\right)\right] Ce^{\frac{2\pi i}{h}(p+k)l_2}, \quad (15a)$$

$$B'_+ = \frac{1}{2}\left[1-\frac{\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c}+\beta mc\right)\right] C'e^{\frac{2\pi i}{h}(p+k)l_2}, \quad (16)$$

$$B'_- = \frac{1}{2}\left[1+\frac{\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c}+\beta mc\right)\right] C'e^{\frac{2\pi i}{h}(p-k)l_2}. \quad (16a)$$

Einsetzen der Ausdrücke (15), (15a) in (11) und (11a) ergibt dann nach einfacher Reduktion

$$A_+ = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(pl_2 - pl_1)}}{2}\left[1 - \frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c} + \beta mc\right)\right]$$
$$\cdot\left[\cos\left(\frac{2\pi}{h}kl\right) + \frac{i\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c} + \beta mc\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right]\cdot C, \quad (17)$$

$$A_- = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(pl_2 + pl_1)}}{2}\left[1 + \frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c} + \beta mc\right)\right]$$
$$\cdot\left[\cos\left(\frac{2\pi}{h}kl\right) + \frac{i\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c} + \beta mc\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right]\cdot C, \quad (17a)$$

wo $l_2 - l_1 = l$ gesetzt ist. Ebenso erhält man aus (16), (16a), (12), (12a)

$$A_+ = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(pl_2 + pl_1)}}{2}\left[1 - \frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c} + \beta mc\right)\right]$$
$$\cdot\left[\cos\left(\frac{2\pi}{h}kl\right) - \frac{i\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c} + \beta mc\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right]C', \quad (18)$$

$$A_- = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(pl_2 - pl_1)}}{2}\left[1 + \frac{\alpha}{p}\left(\frac{E}{c} + \beta mc\right)\right]$$
$$\cdot\left[\cos\left(\frac{2\pi}{h}kl\right) - \frac{i\alpha}{k}\left(\frac{E-U}{c} + \beta mc\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right]C'. \quad (18a)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2) und (14) lassen sich die Ausdrücke (17), (17a) bedeutend vereinfachen, indem wir β eliminieren können. Nach einfacher Rechnung erhält man

$$A_+ = e^{\frac{2\pi i}{h}pl_2}\,.\,a\,.\,C, \quad (17')$$

$$A_- = e^{\frac{2\pi i}{p}pl_2}[b + d\alpha]\,C, \quad (17'a)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} a &= e^{-\frac{2\pi i}{h}pl_1}\left(\cos\left(\frac{2\pi}{h}kl\right) + \frac{i}{k}\left(\frac{EU}{pc^2} - p\right)\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right), \\ b &= e^{\frac{2\pi i}{h}pl_1}\,.\left(-\frac{i}{k}\,\frac{EU}{pc^2}\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right), \\ d &= e^{\frac{2\pi i}{h}pl_1}\,.\left(-\frac{iU}{kc}\sin\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\right). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Durch Reduktionen der Gleichungen (18), (18a) erhält man in derselben Weise

$$A_+ = e^{\frac{2\pi i}{h} p l_2} [b - d\alpha] C', \tag{18'}$$

$$A_- = e^{\frac{2\pi i}{h} p l_2} . a . C'. \tag{18'a}$$

Die Ausdrücke (17') und (18') für A_+ müssen einander gleich sein, ebenso die Ausdrücke (17'a) und (18'a) für A_-, d. h.

$$a C = [b - d\alpha] C', \tag{20}$$

$$[b + d\alpha] C = a C'. \tag{20a}$$

Man sieht nun ohne weiteres ein, daß a unmöglich gleich Null sein kann, weil sonst die Gleichungen (20), (20a) mit den Gleichungen (14), (14a) in Widerspruch kämen. Also aus (20)

$$C = \frac{1}{a} [b - d\alpha] C',$$

das in (20a) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{1}{a} [b + d\alpha] [b - d\alpha] C' = a C',$$

$$\frac{1}{a} (b^2 - d^2) C' = a C'$$

oder

$$a = \pm \sqrt{b^2 - d^2}. \tag{21}$$

Diese Gleichung ist eine notwendige Bedingung für die Existenz einer Lösung der gewünschten Art. Es ist eine komplexe Gleichung zur Bestimmung der möglichen E-Werte. Nach der Diracschen Theorie sind nun die Ladungsdichte und die Stromdichte in Richtung der positiven x-Achse gegeben durch $\overline{\psi'} \psi'$ und $-c \overline{\psi'} \alpha \psi'$, daraus und aus den Gleichungen (20), (20a) sieht man, daß die beiden Vorzeichen in (21) durchaus gleichberechtigt sind in dem Sinne, daß, wenn wir für das Pluszeichen eine zum Kernmittelpunkt symmetrische Ladungs- und Stromverteilung haben, eine solche auch für das Minuszeichen möglich ist. Andererseits erhält man leicht aus (20), (20a), (14), (14a) und den entsprechenden konjugiert komplexen Gleichungen folgende Relationen

$$\overline{C} C = \overline{C'} C' \quad \text{und} \quad \overline{C} \alpha C = -\overline{C'} \alpha C',$$

so daß die Erfüllung der Gleichungen (20), (20a) gleichzeitig eine symmetrische Ladungs- und Stromverteilung gewährleistet.

Nun ist aber nach (19)

$$b^2 - d^2 = e^{\frac{4\pi i}{h} p l_1} \cdot \frac{U^2}{k^2 c^2} \sin^2\left(\frac{2\pi}{h} k l\right) \cdot \left(-\frac{E^2}{p^2 c^2} + 1\right)$$

und nach (5)

$$1 - \frac{E^2}{p^2 c^2} = -\frac{m^2 c^2}{p^2},$$

(21) wird dann

$$\cos\left(\frac{2\pi}{h} k l\right) + \frac{i}{k}\left(\frac{E U}{p c^2} - p\right) \sin\left(\frac{2\pi}{h} k l\right) = \pm i e^{\frac{4\pi i}{h} p l_1} \cdot \frac{U m}{k p} \sin\left(\frac{2\pi}{h} k l\right).$$

Setzen wir darin

$E = m c^2 + K$, $K = K_0 - \frac{i h \lambda}{4\pi}$ (K_0 = kinetische Energie des Teilchens),

so erhalten wir

$$p k = i \operatorname{tg}\left(\frac{2\pi}{h} k l\right) \cdot \left[p^2 - m U \pm m U e^{\frac{4\pi i}{h} p l_1} - \frac{K U}{c^2}\right]. \qquad (22)$$

Benutzt man in dieser Gleichung das untere Vorzeichen, und läßt man die Lichtgeschwindigkeit c gegen Unendlich gehen, so erhält man, wie man leicht sieht, gerade die Gleichung (20) in der S. 451 zitierten Arbeit von Kudar. Unsere Schlußformeln müßten daher, soweit sie sich auf das untere Vorzeichen beziehen, für $c = \infty$ genau in die Kudarschen Formeln übergehen.

In der Klein-Gordonschen Theorie haben wir statt (3) folgende Differentialgleichung:

$$\left\{-\frac{h^2}{4\pi^2}\frac{d^2}{dx^2} + m^2 c^2 - \left(\frac{E - U}{c}\right)^2\right\} \psi = 0.$$

Die Gleichungen (4), (5), (7), (7'), (8), (13), (13') bleiben also auch in diesem Falle bestehen, nur sind die Größen $A_\pm$, $B_\pm$, $A'_\pm$, $B'_\pm$, C, C' einfache komplexe Größen, die keinen Bedingungen der Form (6), (6a) unterworfen sind. Während (10) auch hier bestehen bleibt, ist daher (10a) durch die zweite Randbedingung der Klein-Gordonschen Theorie zu ersetzen, welche aussagt, daß die erste Ableitung von ψ nach x an den Diskontinuitätsflächen stetig sein soll. An die Stelle von (10a) tritt daher die Gleichung

$$\frac{2\pi i}{h} p \left(A_+ e^{\frac{2\pi i}{h} p l_1} - A_- e^{-\frac{2\pi i}{h} p l_1}\right)$$

$$= \frac{2\pi i}{h} k \left(B_+ e^{\frac{2\pi i}{h} k l_1} - B_- e^{-\frac{2\pi i}{h} k l_1}\right).$$

Daraus und aus (10) erhält man dann einige mit (11), (11a) vollständig analoge Gleichungen, im übrigen verlaufen alle Rechnungen ganz wie in der Diracschen Theorie. Statt (17'), (17'a) ergibt sich in der Klein-Gordonschen Theorie

$$A_+ = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} p l_2}}{4 p k} \cdot a' C; \quad A_- = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} p l_2}}{4 p k} \cdot b' C, \tag{17''}$$

wo

$$a' = e^{-\frac{2\pi i}{h} p l_1} \cdot \left[(k+p)^2 e^{-\frac{2\pi i}{h} k l} - (k-p)^2 e^{\frac{2\pi i}{h} k l} \right],$$

$$b' = e^{\frac{2\pi i}{h} p l_1} \cdot \left[(k^2 - p^2) e^{\frac{2\pi i}{h} k l} - (k^2 - p^2) e^{-\frac{2\pi i}{h} k l} \right],$$

ebenso statt (18'), (18'a)

$$A_+ = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} p l_2}}{4 p k} \cdot b' \cdot C'; \quad A_- = \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} p l_2}}{4 p k} \cdot a' \cdot C'. \tag{18''}$$

Daraus in Analogie mit (20) und (20a)

$$a' C = b' C'; \quad b' C = a' C', \tag{20'}$$

es muß also gelten

$$a'^2 = b'^2,$$

oder

$$a' = \mp b', \tag{21'}$$

was der Gleichung (21) entspricht. Das obere Vorzeichen gibt nach (20') und (17'')

$$C = -C' \quad \text{und} \quad A_+ = -A_-,$$

während das untere Vorzeichen

$$C = C' \quad \text{und} \quad A_+ = A_-$$

zur Folge hat.

Da Ladungs- und Stromdichte hier durch

$$\varrho = \frac{e}{2 m c^2} \left\{ -\frac{h}{2\pi i} \left(\bar{\psi}' \frac{\partial \psi'}{c t} - \psi' \frac{\partial \bar{\psi}'}{\partial t} \right) - 2 U \bar{\psi} \psi \right\},$$

$$J = \frac{e}{2 m} \cdot \frac{h}{2\pi i} \left(\bar{\psi}' \operatorname{grad} \psi' - \psi' \operatorname{grad} \bar{\psi}' \right)$$

gegeben ist, sieht man, daß auch in diesem Falle beide Vorzeichen gleichberechtigt sind. Das Doppelvorzeichen ist übrigens durchaus nicht etwas für die relativistischen Theorien charakteristisches. Auch im Kudarschen Falle ist die Gleichung $A_+ = -A_-$ mit $A_+ = A_-$ vollständig gleichberechtigt, sie ergibt aber andere Eigenwerte. Kudar erhält also nur die Hälfte der möglichen Eigenwerte.

Durch Einsetzen der Ausdrücke für a', b' in (21') ergibt sich die mit (22) analoge Gleichung

$$pk = i\,\mathrm{tg}\left(\frac{2\pi}{h}kl\right)\left[\frac{k^2+p^2}{2} \mp \frac{k^2-p^2}{2}e^{\frac{4\pi i}{h}pl_1}\right]. \qquad (22')$$

Sie weicht etwas von der Gleichung (22) ab, für $c = \infty$ und für das untere Vorzeichen geht sie aber ebenso wie (22) in die Kudarsche Gleichung über.

§ 3. Wir wollen jetzt die Bedingungsgleichung (22) für E oder K etwas näher betrachten. Führen wir $K = K_0 - \frac{ih\lambda}{4\pi}$ ein und spalten die so erhaltene komplexe Gleichung in Realteil und Imaginärteil, so erhalten wir zwei reelle Gleichungen zur Bestimmung der beiden reellen Größen K_0 und λ. Wir verzichten jedoch auf die strenge Lösung und machen folgende für die Rechnungen wesentliche Annahmen:

I. Es sei $h\lambda \ll K_0$ und $h\lambda \ll U - K_0$ ebenso $h\lambda \ll \sqrt{K_0}$ und $h\lambda \ll \sqrt{U-K_0}$. Im Falle eines α-Zerfalls ist $\frac{h\lambda}{K_0} \sim 10^{-17}$ und $\frac{h\lambda}{\sqrt{K_0}} \sim 10^{-19}$, wenn wir $\lambda \sim 10^{+5}\ \mathrm{cm}^{-1}$, $K_0 \sim 10^{-5}$ Erg setzen; da $m \sim 10^{-23}$ g, ist $\frac{K_0}{mc^2} \sim 10^{-3}$. Bei allen Rechnungen vernachlässigen wir daher höhere als die ersten Potenzen der Größen $\frac{h\lambda}{K_0}$, $\frac{h\lambda}{\sqrt{K_0}}$, $\frac{h\lambda}{U-K_0}$ und $\frac{h\lambda}{\sqrt{U-K_0}}$, während wir die Relativitätsglieder beibehalten. (8) ergibt dann

$$k = i\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}\cdot\left(1 + \frac{ih\lambda\delta}{8\pi\alpha(U-K_0)}\right),$$

wo

$$\alpha = 1 - \frac{U-K_0}{2mc^2}, \quad \delta = 1 - \frac{U-K_0}{mc^2}. \qquad (23)$$

Nach (5) ist ebenso

$$p = \sqrt{2m\beta K_0}\left(1 - \frac{ih\lambda}{4\pi\beta K_0}\cdot\frac{\gamma}{2}\right),$$

wo

$$\beta = 1 + \frac{K_0}{2mc^2}, \quad \gamma = 1 + \frac{K_0}{mc^2}. \qquad (24)$$

Also

$$pk = i\,2m\sqrt{\alpha\beta K_0(U-K_0)}\left(1 + \frac{ih\lambda}{8\pi}\,\frac{\beta\delta K_0 - \alpha\gamma(U-K_0)}{\alpha\beta K_0(U-K_0)}\right),$$

$$p^2 = 2m\beta K_0\left(1 - \frac{ih\lambda\gamma}{4\pi\beta K_0}\right).$$

II. Es seien α, β, γ, δ positiv und von der Größenordnung $\left(\frac{h\lambda}{K_0}\right)^0$. $U - K_0$ und K_0 dürfen also nicht zu groß sein. Bei den α-Strahlern ist dies wirklich erfüllt, da man, wie aus den Gamowschen Überlegungen hervorgeht, $U - K_0 \sim 10\,K_0 \sim 10^{-4}$ setzen kann.

III. Ebenso sei

$$\frac{l_1}{h}\sqrt{2m} \sim \frac{l}{h}\sqrt{2m} \sim \left(\frac{h\lambda}{K_0}\right)^0.$$

Für α-Teilchen ist

$$\frac{l_1}{h}\sqrt{2m} \sim \frac{l}{h}\sqrt{2m} \sim \frac{10^{-12}}{10^{-27}}\sqrt{10^{-23}} \sim 10^{3}.$$

Dann ist

$$e^{\frac{4\pi i}{h}pl_1} = e^{\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\cdot\frac{\gamma}{2}\cdot\frac{h\lambda}{4\pi\beta K_0}}\cdot e^{i\frac{4\pi l_1}{h}\sqrt{2m\beta K_0}}$$

$$= \left[1 + \frac{l_1\lambda}{\beta K_0}\cdot\frac{\gamma}{2}\cdot\sqrt{2m\beta K_0}\right]\cdot\left[\cos\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right) + i\sin\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\right].$$

Ebenso ergibt sich durch einfache Rechnung

$$i\,\mathrm{tg}\left(\frac{2\pi}{h}kl\right) = \frac{e^{i\frac{4\pi}{h}kl} - 1}{e^{i\frac{4\pi}{h}kl} + 1}$$

$$= \frac{-1 + e^{-\frac{8\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}} - 2ie^{-\frac{4\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\cdot\frac{l}{h}\sqrt{2m}\cdot\frac{\delta}{2}\frac{h\lambda}{\sqrt{\alpha(U-K_0)}}}{\left[1 + e^{-\frac{4\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]^2}.$$

Der Realteil der Gleichung (22) wird nun bei alleiniger Berücksichtigung von Gliedern nullter und erster Ordnung in $\frac{h\lambda}{K_0}$, $\frac{h\lambda}{U-K_0}$, $\frac{h\lambda}{\sqrt{K_0}}$ und $\frac{h\lambda}{\sqrt{U-K_0}}$

$$-\left[1 + e^{-\frac{4\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]^2 m\frac{h\lambda}{4\pi}\frac{K_0(\beta\delta + \alpha\gamma) - \alpha\gamma U}{\sqrt{\alpha\beta K_0(U-K_0)}}$$

$$= -\left[1 - e^{-\frac{8\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]\cdot\left[2m\beta K_0 - \frac{K_0 U}{c^2}\right.,$$

$$\left. - mU\left\{1 \mp \left(1 + \frac{l_1\lambda}{\beta K_0}\cdot\frac{\gamma}{2}\cdot\sqrt{2m\beta K_0}\right)\cos\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\right\}\right]$$

$$-\left[-2e^{-\frac{4\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\frac{m\lambda l\delta}{\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]\cdot\left[\mp mU\sin\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\right]. \quad (25)$$

Der Imaginärteil dagegen

$$2m\sqrt{\alpha\beta K_0(U-K_0)}\left[1+e^{-\frac{4\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]^2=\left[1-e^{-\frac{8\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]$$
$$\cdot\left[2m\frac{h\lambda\gamma}{4\pi}-\frac{h\lambda}{4\pi}\frac{U}{c^2}\mp mU\left(1+\frac{m.l_1\lambda.\gamma}{\sqrt{2m\beta K_0}}\right)\sin\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\right]$$
$$+\left[-2e^{-\frac{4\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\cdot\frac{m\lambda l.\delta}{\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}\right]\cdot\left[2m\beta K_0-\frac{K_0U}{c^2}\right.$$
$$\left.-mU\left(1\mp\cos\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\right)\right]. \tag{26}$$

Berücksichtigen wir einen Augenblick in (25) nur Glieder nullter Ordnung, so erhalten wir, da $1-e^{-\frac{8\pi}{h}l\sqrt{2m\alpha(U-K_0)}}$ bei den Annahmen I, II, III die Größenordnung von $\left(\frac{h\lambda}{K_0}\right)^0$ haben muß:

$$1\mp\cos\left(\frac{4\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)=\frac{2\beta K_0}{U}-\frac{K_0}{mc^2}=\frac{2K_0}{U}\cdot\alpha. \tag{27}$$

Wir erhalten also die Gleichungen

$$\left.\begin{matrix}\sin\left(\frac{2\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\\ \cos\left(\frac{2\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\end{matrix}\right\}=\sqrt{\frac{K_0}{U}\cdot\alpha}, \tag{27'}$$

zur Bestimmung der möglichen Werte von K_0. Nach der Klein-Gordonschen Theorie würden wir folgende Gleichungen erhalten:

$$\left.\begin{matrix}\sin\left(\frac{2\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\\ \cos\left(\frac{2\pi}{h}l_1\sqrt{2m\beta K_0}\right)\end{matrix}\right\}=\sqrt{\frac{\beta K_0}{\alpha U-K_0(\alpha-\beta)}}. \tag{27''}$$

Wie man von vornherein erwarten sollte, sind also die möglichen K_0-Werte in den beiden relativistischen Theorien für α-Teilchen praktisch dieselben. Sie stimmen auch praktisch überein mit denen der Schrödingerschen Theorie. In dieser Theorie haben wir zur Bestimmung der K_0-Werte folgende Gleichungen, die aus (27') oder (27'') entstehen, wenn man $c=\infty$ setzt:

$$\left.\begin{matrix}\sin\left(\frac{2\pi}{h}l_1\sqrt{2mK_0}\right)\\ \cos\left(\frac{2\pi}{h}l_1\sqrt{2mK_0}\right)\end{matrix}\right\}=\sqrt{\frac{K_0}{U}}. \tag{28}$$

Die untere Gleichung entspricht ganz dem Resultat von Kudar, die obere ist in einer späteren Arbeit von Kudar* für den dreidimensionalen Fall aufgestellt. Sie gilt aber auch im eindimensionalen Falle, so daß die Dimensionszahl für das Ergebnis weniger wesentlich ist als von Kudar angenommen (vgl. S. 136 in Kudars Arbeit). Daß die Ausschließung der einen Gleichung (28) keinen Sinn hat, sieht man am leichtesten ein, wenn man U gegen Unendlich gehen läßt**. Dadurch verlieren die Teilchen jede Möglichkeit, vom Gebiet A in die Außengebiete hinauszudringen. Es wird $\lambda = 0$ und $p = \sqrt{2 m K_0}$ ist gleich dem Impuls der Teilchen. (28) wird dann

$$\left.\begin{matrix}\sin\left(\frac{2\pi}{h} p l_1\right)\\ \cos\left(\frac{2\pi}{h} p l_1\right)\end{matrix}\right\} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{2\pi p}{h} l_1 = \begin{cases} 2n \cdot \frac{\pi}{2} \\ (2n+1)\frac{\pi}{2} \end{cases} \quad n = 0, 1, 2, \ldots,$$

das läßt sich auch schreiben $p \cdot 4 l_1 = m \cdot h$, wo m irgend eine ganze positive Zahl ist. Das sind aber die alten Bohr-Sommerfeldschen Quantenbedingungen. Das Resultat von Kudar würde dem entsprechen, daß man für m nur ungeradzahlige Werte zuließe.

Strenggenommen gilt nicht (27), sondern

$$\cos\left(\frac{4\pi}{h} l_1 \sqrt{2 m \beta K_0}\right) = \pm\left(1 - \frac{2 K_0}{U}\alpha\right) + \begin{cases} 0' \\ 0_1 \end{cases}, \tag{28}$$

wo $0'$ und 0_1 die Größenordnung von $\frac{h\lambda}{K_0}$ haben, und wo $0'$ zum oberen, 0_1 zum unteren Vorzeichen gehören. Aus (26) erhält man in entsprechender Weise

$$\sin\left(\frac{4\pi}{h} l_1 \sqrt{2 m \beta K_0}\right) = \mp 2 \frac{\sqrt{\alpha \beta K_0 (U - K_0)}}{U} \cdot P + 0(1). \tag{29}$$

Hier ist

$$P = \frac{\left[1 + e^{-\frac{4\pi}{h} l \sqrt{2 m \alpha (U - K_0)}}\right]^2}{1 - e^{-\frac{8\pi}{h} l \sqrt{2 m \alpha (U - K_0)}}},$$

* J. Kudar, Zur Quantenmechanik der Radioaktivität. ZS. f. Phys. **53**, 134, 1929, Gleichung (13).

** Dieser Grenzübergang ist nur bei der Formel (28) erlaubt, nicht aber bei (27′) und (27″), weil wir bei der Herleitung dieser Formel wesentlich von der Annahme II, daß U nicht zu groß ist, Gebrauch gemacht haben. Die Gleichungen (28) gelten aber für beliebige U, denn im Grenzfall $c = \infty$ werden α, β, γ, δ von vornherein gleich 1 unabhängig von U, so daß die Annahme II im nichtrelativistischen Falle überflüssig wird.

während $0(1)$ allgemein eine Größe von der Größenordnung $\frac{h\lambda}{K_0}$ bedeuten soll. Ebenso soll $0\left(\frac{h\lambda}{K_0}\right)$ eine Größe bedeuten, die sehr klein ist gegen $\frac{h\lambda}{K_0}$. Aus der Identität

$$\sin^2\left(\frac{4\pi}{h} l_1 \sqrt{2 m \beta K_0}\right) + \cos^2\left(\frac{4\pi}{h} l_1 \sqrt{2 m \beta K_0}\right) = 1 \tag{30}$$

ergibt sich dann

$$4\frac{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}{U^2} \cdot P^2 + 1 + \frac{4 K_0^2 \alpha^2}{U^2} - \frac{4 K_0 \alpha}{U} = 1 + 0(1),$$

d. h. $P^2 = 1 + 0(1)$ oder

$$e^{-\frac{4\pi}{h} l \sqrt{2 m \alpha (U - K_0)}} \cdot 2\left(1 + e^{-\frac{4\pi}{h} l \sqrt{2 m \alpha (U - K_0)}}\right) = 0(1).$$

Also $e^{-\frac{4\pi}{h} l \sqrt{2 m \alpha (U - K_0)}}$ muß von der Größenordnung $\frac{h\lambda}{K_0}$ sein. Dies erscheint notwendig, um die Annahmen I bis III mit den Gleichungen (25) und (26) in Einklang zu bringen.

Statt (29) haben wir dann

$$\sin\left(\frac{4\pi}{h} l_1 \sqrt{2 m \beta K_0}\right) = \mp 2 \frac{\sqrt{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}}{U} + \begin{cases} 0^2 \\ 0_2 \end{cases} \tag{31}$$

wo 0^2 und 0_2 dieselben Eigenschaften haben wie 0^1 und 0_1. (30) ergibt jetzt

$$4\frac{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}{U^2} + 1 + \frac{4 K_0^2 \alpha^2}{U^2} - \frac{4 K_0 \alpha}{U}$$

$$+ \begin{cases} -\frac{4\sqrt{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}}{U} 0^2 \\ +\frac{4\sqrt{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}}{U} 0_2 \end{cases} + \begin{cases} 2\left(1 - \frac{2 K_0}{U}\alpha\right) 0^1 \\ -2\left(1 - \frac{2 K_0}{U}\alpha\right) 0_1 \end{cases} = 1 + 0\left(\frac{h\lambda}{K_0}\right),$$

d. h.

$$\begin{matrix} 0^1 \\ 0_1 \end{matrix} = \frac{2\sqrt{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}}{U - 2\alpha K_0} \cdot \begin{cases} 0^2 \\ 0_2 \end{cases} + 0\left(\frac{h\lambda}{K_0}\right). \tag{32}$$

Unter Berücksichtigung des eben gefundenen und unter Vernachlässigung aller Glieder von der Größenordnung $0\left(\frac{h\lambda}{K_0}\right)$ wird (25) jetzt

$$\lambda\left[\frac{m h}{4\pi} \frac{K_0(\beta\delta + \alpha\gamma) - \alpha\gamma U}{\sqrt{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}} - (U - 2 K_0 \alpha) \frac{m l_1}{\beta K_0} \frac{\gamma}{2} \sqrt{2 m \beta K_0}\right]$$

$$= \begin{cases} m U 0^1 \\ -m U 0_1 \end{cases} = \begin{cases} m U 0^2 \\ -m U 0_2 \end{cases} \cdot \frac{2\sqrt{\alpha\beta K_0 (U - K_0)}}{U - 2 K_0 \alpha}$$

oder

$$\left.\begin{matrix} m\,U\,0^2 \\ m\,U\,0_2 \end{matrix}\right\} = + \frac{U - 2\,K_0\,\alpha}{2\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}}$$

$$\cdot\,\lambda\cdot\left[\frac{m\,h}{4\,\pi}\,\frac{K_0\,(\beta\,\delta + \alpha\,\gamma) - \alpha\,\gamma\,U}{\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}} - (U - 2\,K_0\,\alpha)\,\frac{m\,l_1}{\beta\,K_0}\,\frac{\gamma}{2}\,\sqrt{2\,m\,\beta\,K_0}\right]. \quad (33)$$

Ebenso wird (26)

$$4\,m\,\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}\,e^{-\frac{4\,\pi}{h}\,l\sqrt{2\,m\,\alpha\,(U - K_0)}} = \left\{\begin{matrix} -\,m\,U\,0^2 \\ m\,U\,0_2 \end{matrix}\right\}$$

$$+\,\lambda\left[2\,m\,\frac{h\,\gamma}{4\,\pi} - \frac{h\,U}{4\,\pi\,c^2} + \frac{m^2\,l_1\,\gamma}{\sqrt{2\,m\,\beta\,K_0}}\cdot 2\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}\right],$$

also nach (33)

$$\lambda\left[\frac{2\,K_0\,\alpha - U}{2\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}}\left(\frac{m\,h}{4\,\pi}\cdot\frac{K_0\,(\beta\,\delta + \alpha\,\gamma) - \alpha\,\gamma\,U}{\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}}\right.\right.$$

$$\left. + (2\,K_0\,\alpha - U)\,\frac{m\,l_1}{\beta\,K_0}\,\frac{\gamma}{2}\,\sqrt{2\,m\,\beta\,K_0}\right)$$

$$\left. + 2\,m\,\frac{h\,\lambda}{4\,\pi} - \frac{h\,U}{4\,\pi\,c^2} + \frac{m^2\,l_1\,\gamma}{\sqrt{2\,m\,\beta\,K_0}}\cdot 2\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}\right]$$

$$= 4\,m\,\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}\,e^{-\frac{4\,\pi}{h}\,l\sqrt{2\,m\,\alpha\,(U - K_0)}}$$

Durch Multiplikation mit $\frac{8\,\pi}{h\,m}\cdot\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)$ und nach einiger Vereinfachung ergibt sich

$$\lambda\left[(2\,K_0\,\alpha - U)\,[K_0\,(\beta\,\delta + \alpha\,\gamma) - \alpha\,\gamma\,U] + \frac{m\,l_1\,\gamma}{\sqrt{2\,m\,\beta\,K_0}}\,U^2\cdot\frac{4\,\pi}{h}\,\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}\right.$$

$$\left. + \left(4\,\gamma - \frac{2\,U}{m\,c^2}\right)\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)\right]$$

$$= \frac{32\,\pi}{h}\,[\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)]^{3/2}\,e^{-\frac{4\,\pi}{h}\,l\sqrt{2\,m\,\alpha\,(U - K_0)}}.$$

Nach einigen leicht durchführbaren Umformungen wird dies

$$\lambda = \frac{32\,\pi}{h}\cdot\frac{[\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)]^{3/2}}{\gamma\,U^2\cdot\left[1 - \frac{U}{\gamma\,2\,m\,c^2} + \frac{m\,l_1}{\sqrt{2\,m\,\beta\,K_0}}\cdot\frac{4\,\pi}{h}\,\sqrt{\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)}\right]}$$

$$\cdot\,e^{-\frac{4\,\pi}{h}\,l\sqrt{2\,m\,\alpha\,(U - K_0)}}. \quad (34)$$

In der Klein-Gordonschen Theorie dagegen erhalten wir

$$\lambda = \frac{32\,\pi}{h}\,\frac{[\alpha\,\beta\,K_0\,(U - K_0)]^{3/2}}{G}\cdot e^{-\frac{4\,\pi}{h}\,l\sqrt{2\,m\,\alpha\,(U - K_0)}}, \quad (34')$$

wo

$$G = [\alpha(U-K_0)+\beta K_0]^2 \cdot \left[\delta + \frac{4\pi}{h}\frac{m l_1 \gamma}{\sqrt{2m\beta K_0}}\sqrt{\alpha\beta K_0 (U-K_0)}\right]$$

$$+ (\gamma-\delta)\alpha(U-K_0)\cdot[\alpha(U-K_0)-\beta K_0]\left[1+\frac{2\beta K_0}{\alpha(U-K_0)+\beta K_0}\right].$$

Das Doppelvorzeichen kommt in (34) und (34') nicht mehr vor. Für $c = \infty$ gehen beide Gleichungen über in die Gleichung der Schrödingerschen Theorie:

$$\lambda = \frac{32\pi}{h}\cdot\frac{K_0^{3/2}(U-K_0)^{3/2}}{U^2\left(1+\frac{m l_1}{\sqrt{2mK_0}}\cdot\frac{4\pi}{h}\sqrt{K_0(U-K_0)}\right)}\cdot e^{-\frac{4\pi}{h} l\sqrt{2m(U-K_0)}}$$

Für $U = \infty$ wird $\lambda = 0$, wie es sein soll. Bei Kudar fehlt der Term $h\,.\,U^2\,.\,\frac{m l_1}{\sqrt{2mK_0}}\,.\,\frac{4\pi}{h}\sqrt{K_0(U-K_0)}$ im Nenner des Ausdrucks für λ.

In (34) und (34') spielt nur die e-Potenz eine Rolle und die ist in den beiden Gleichungen genau dieselbe, so daß die Diracsche und die Klein-Gordonsche Theorie praktisch tatsächlich dasselbe Resultat ergeben. Während die K_0-Werte durch Berücksichtigung der Relativitätstheorie nicht wesentlich beeinflußt wurden, ist es nicht ausgeschlossen, daß der Faktor α im Exponenten der e-Potenz eine Rolle spielen kann, denn die e-Potenz ist für kleine Variationen im Exponenten sehr empfindlich. An Stelle des Exponenten $-\frac{4\pi}{h} l\sqrt{2m(U-K_0)}$ im nichtrelativistischen Falle tritt in den relativistischen Formeln der Exponent

$$-\frac{4\pi}{h} l\sqrt{2m(U-K_0)-\frac{(U-K_0)^2}{c^2}}$$

auf. Der Einfluß des Gliedes $\left(\frac{U-K_0}{c}\right)^2$ ist am größten für kleine K_0 (kleine Geschwindigkeit der ausgesandten Teilchen), und zwar bewirkt es, daß λ für kleine K_0 etwas größer wird als nach der nichtrelativistischen Theorie. Für quantitative Aussagen ist jedoch das benutzte Modell zu grob.

Zum Schluß möchte ich gern Herrn Professor N. Bohr, Herrn Dr. O. Klein und Herrn Dr. G. Gamow für viele freundliche Ratschläge und Besprechungen herzlichst danken.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, April 1929.

Untersuchung natürlicher H-Strahlen mit dem Röhrenelektrometer.

Von **Ewald A. W. Schmidt** und **Georg Stetter** in Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1929.)

Es wird eine Reihe von Versuchen zur Zählung und gleichzeitigen Bestimmung der Ionisation von natürlichen H-Strahlen mit dem Röhrenelektrometer beschrieben. Diese führen zur Feststellung eines Verhältnisses der spezifischen Ionisation von H- und α-Strahlen wie 1 : 4. Es wird gezeigt, daß dieses Verhältnis für verschiedene Geschwindigkeits- und Winkelbereiche konstant ist. Die aus der Stoßtheorie folgenden Reichweitenbeziehungen zwischen α- und H-Strahlen bestätigen sich. Die Ausbeute (mit dem Röhrenelektrometer) übersteigt nicht nur die von der Stoßtheorie geforderte bei weitem, sondern ergibt auch gegen die experimentell von Chadwick und Bieler gefundene etwa die dreifachen Werte. — Vergleichende Messungen mit der Szintillationsmethode, unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführt, ergeben ziemlich konstante, aber durchweg bedeutend größere Werte als die elektrische Zählung. Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung werden beschrieben.

Vor kurzem haben G. Ortner und G. Stetter* in dieser Zeitschrift eine Anordnung beschrieben, die es ermöglicht, Korpuskularstrahlen, die ein genügend großes Ionisierungsvermögen besitzen, mit Sicherheit zu zählen und die von jedem Einzelteilchen auf seinem Wege durch die Zählkammer erzeugte Ionenmenge direkt zu messen. Der von den Autoren beschriebene Versuch mit α-Strahlen von Radium C, sowie im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung vorgenommene Eichversuche erwiesen das sichere Arbeiten der Anordnung bei der Analyse von α-Strahlen. Fig. 1 gibt einen Überblick über die bei einer solchen Eichung mit α-Strahlen von Th C erhaltene Verteilung der Stoßgrößen (Ausschläge des Saitengalvanometers). Lage und Größenverhältnis der beiden Maxima entsprechen, wie die Rechnung zeigt, den Verhältnissen von Reichweite und Zahl der beiden α-Gruppen**.

Für Probleme der Atomzertrümmerung ließ sich jedoch die uneingeschränkte Verwendbarkeit des Röhrenelektrometers (R.-E.) so lange nicht mit Sicherheit behaupten, als nähere experimentelle Daten über die spezifische Ionisation durch H-Strahlen fehlten. Es erschien uns daher von Wichtigkeit, systematische Versuche mit natürlichen H-Strahlen anzustellen. Insbesondere war es auch wünschenswert, direkte Vergleichs-

* G. Ortner und G. Stetter, ZS. f. Phys. **54**, 449, 1929.

** Die hier vorhandenen kleinen Ausschläge sind zum Teil auf sekundäre β-Strahlen, zum Teil auf H-Strahlen zurückzuführen.

messungen an H-Strahlenbündeln definierter Zusammensetzung parallel mit dem R.-E. und durch Szintillationsbeobachtung vorzunehmen.

Das R.-E. wurde dazu unverändert in der von Ortner und Stetter beschriebenen Form verwendet. Bezüglich aller Angaben, die sich auf diese Anordnung sowie auf den Vorgang bei der Registrierung beziehen, müssen wir auf diese Abhandlung verweisen.

Als Ionisationskammer haben wir bei allen Versuchen, außer wo eine Änderung besonders erwähnt ist, die Form des Plattenkondensators mit etwa 10,6 mm Plattendistanz gewählt. Die Eintrittsöffnung von 3 mm Durchmesser in der den Verschluß der Kammer bildenden Außenelektrode war mit einem Blatt Aluminiumschaum bedeckt. Die Dauer eines jeden Versuches betrug etwa vier Minuten. Das Auftreten der unvermeidlichen

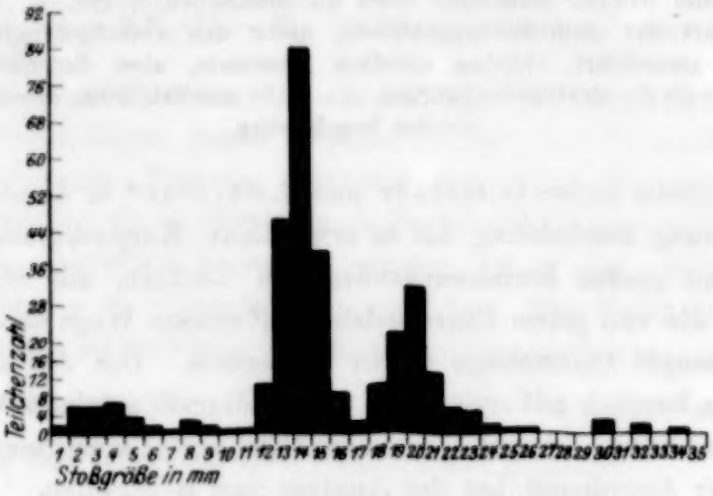


Fig. 1. Stoßgrößenverteilung für die α-Strahlen von ThC (Absorption vor der Kammer 13,5 mm).

kleinen Verseuchung ist im allgemeinen schon aus der Größe der den α-Strahlen zugehörigen Ausschläge erkennbar. Da aber gelegentlich auch kleinere, in den H-Bereich fallende Ausschläge vorkommen (Teile von α-Bahnen, spontane H-Strahlen?), haben wir stets eine Verseuchungsprobe ohne Präparat in der Dauer des Versuches selbst aufgenommen. Vor jedem Versuche wurde die Anordnung durch eine bestimmte Änderung der Gitterspannung der ersten Röhre geeicht und diese Eichung auch nach der Verseuchungsprobe wiederholt, um eine eventuelle Änderung der Empfindlichkeit nachzuweisen. Im allgemeinen übersteigt diese nicht 3 %.

Zur Szintillationszählung wurden die drei geübtesten Beobachter verwendet. Da schon die ersten Versuche auf erhebliche Unterschiede in den mit den beiden Methoden erhaltenen Resultaten hindeuteten, haben

wir, um die Realität dieser Erscheinung möglichst sicherzustellen, vor allem besonders streng darauf geachtet, jedes subjektive Moment auszuschalten. So wurden nicht nur, wie üblich, die Zählungen „unbewußt" abgehalten, die Beobachter waren auch in der ganzen über etwa vier Monate sich erstreckenden Versuchsperiode ohne jede Kenntnis der Resultate und des Fortganges der Untersuchung. Eine gegenseitige Beeinflussung während eines Versuches und auch die manchen Beobachtern unbewußt eignende Selbststkorrektur (Neigung, einen bestimmten Wert konstant zu halten und etwaige Abweichungen zu kleineren Zahlen als Ermüdung zu deuten) wurde dadurch zu vermeiden getrachtet, daß bei jeder Einzelzählung (Dauer etwa 20 Sekunden) eine Änderung an der Apparatur, zum Teil auch nur scheinbar, vorgenommen wurde. Der Effekt ist eine eher etwas übernormale Streuung der Werte*. Die Szintillationszählungen wurden durchschnittlich zweimal in der Woche durchgeführt. Der einzelne Beobachter zählte pro Versuch insgesamt etwa sechs Minuten. Trotzdem wurde bei zwei Beobachtern gegen Ende der Versuchsperiode eine leichte Ermüdung festgestellt, die jedoch ohne wesentlichen Einfluß auf das gesamte Ergebnis bleibt. Die Beobachtungen wurden mit dem Zählmikroskop Watson II** ausgeführt. Für die Szintillationsschirme wurde das nach den Erfahrungen in diesem Institute zu H-Strahlenbeobachtungen geeignetste Material (de Haen) gewählt. Die Effektivität der Schirme für α-Strahlen betrug 85 %.

Versuche unter kleinen Winkeln.

Eine strenge Bestimmung der spezifischen Ionisation von H-Strahlen ist natürlich nur dann zu erreichen, wenn man ein Bündel von einheitlicher Geschwindigkeit, etwa durch Auswahl aus dem magnetischen Spektrum, erzeugt. Im allgemeinen wird jedoch schon das Arbeiten mit einem einigermaßen homogenen Strahlenbündel bekannter Zusammensetzung, wie man es durch Auslösung aus entsprechend dünn gewählten Paraffinfolien und Ausblendung eines engen Winkelbereiches erhält, für die meisten Fragen genügend Aufschluß geben können. Fig. 2 zeigt schematisch die von uns benutzte Anordnung.

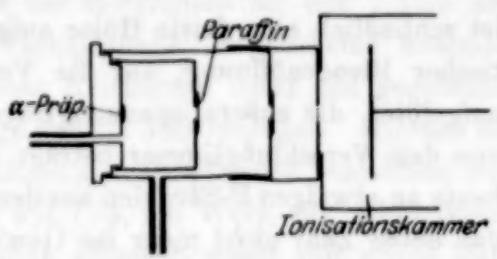


Fig. 2.

* Der resultierende Mittelwert wurde, wie sich zeigte, durch diese Maßnahmen kaum beeinflußt.

** G. Kirsch und H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

Zur Erzeugung der H-Strahlen wurde ein Poloniumpräparat von etwa 10000 elst. Einh. auf einem Palladiumscheibchen mit 3,5 mm Durchmesser verwendet. Es ist zentrisch auf einem Stöpsel angebracht und über diesen ein Metallzylinder geschoben, dessen Stirnfläche mit einer kreisförmigen Blendenöffnung von 3 mm Durchmesser versehen und mit einem Paraffindünnschnitt bedeckt ist. Eine weitere übergeschobene Hülse ist auf dem Stöpsel dicht aufgekittet. Sie trägt eine zweite mit einem Glimmerblatt verschlossene Blende von 3 mm Weite und bildet den Abschluß des evakuierbaren Teiles der Anordnung. Die Evakuierung der von den beiden Zylindern gebildeten Kammern geschieht durch getrennte Leitungen, ebenso der Lufteinlaß nach beendetem Versuch. Der Verschlußglimmer hatte ein Luftäquivalent von 3,98 cm. Die Abstände α-Präparat – Paraffin

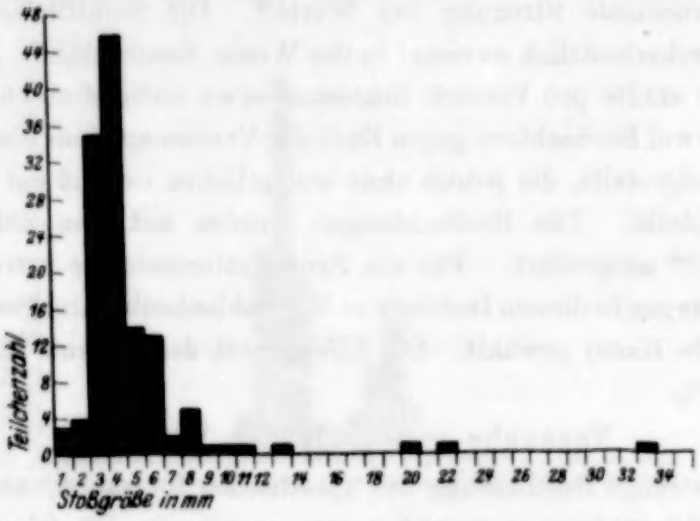


Fig. 3. Stoßgrößenverteilung für H-Strahlen von 4,8 bis 9,8 cm Reichweite.

und Paraffin – Glimmerblende betragen je 16 mm. Auf diese Anordnung ist schließlich eine dritte Hülse aufgesteckt, deren Vorderfläche mit identischer Blendenöffnung, auf die Verschlußhaube der Ionisationskammer aufgelötet, die äußere, spannungtragende Elektrode bildet. Ihr Abstand von dem Verschlußglimmer beträgt 10 mm. Sie hat den Zweck, die Ausbeute an etwaigen H-Strahlen aus dem Verschlußglimmer so zu beschränken, daß deren Zahl nicht mehr ins Gewicht fällt. In solcher Weise wird der ganze Apparat von der Zählkammer getragen; die Schlauchleitungen müssen derart gelagert sein, daß eine Übertragung von Erschütterungen möglichst gering bleibt. Die Winkel, welche bei dieser Anordnung die zur Beobachtung kommenden natürlichen H-Strahlen mit den sie erzeugenden α-Strahlen einschließen, liegen zwischen 0^0 und 18^0. Bei Auslösung aus einer Paraffinschicht von 10 μ (11 mm Luftäquivalent) Dicke folgt für dieses

Bündel aus den Stoßgesetzen und unter Berücksichtigung der durchlaufenen absorbierenden Schichten (Paraffin, Glimmer, Luftweg, Aluminiumverschluß) eine Schwankung der Restreichweite beim Eintritt in die Ionisationskammer von 4,8 bis 9,8 cm. Fig. 3 gibt die Verteilung der Stoßgrößen wieder, wie wir sie bei der Registrierung eines derartigen H-Strahlenbündels erhalten haben, Fig. 4 einen Ausschnitt aus dem Registrierstreifen.

Bei der Ausmessung der Stoßgrößen wurde, wie im Falle der α-Versuche, auf ganze Millimeter abgerundet. Man erkennt ein deutliches Maximum zwischen 3 und 4 mm; das kleine Maximum bei 8 mm dürfte zum Teil von unaufgelösten Doppelstößen herrühren. Die von Verseuchung verursachten Stöße sind in der graphischen Darstellung mitenthalten (nur 1,6 pro Minute, weshalb sich eine eigene Darstellung

Fig. 4. Registrierung der H-Strahlen (4,8 bis 9,8 cm Reichweite); Ausschläge nach oben. Periode der Sinuslinie (Zeitmarke) ist 0,85 sec.

erübrigt). Nach der Eichung mit α-Strahlen von RaC entsprechen bei der gewählten Empfindlichkeit 40 mm Ausschlaggröße – 60000 Ionen. Nimmt man das Maximum bei 3,6 mm liegend an, so folgt für diesen Wert, mit Berücksichtigung der Proportionalität der Ausschläge, eine Ionenmenge von 5400. Die mittlere Reichweite der H-Strahlen sei mit 7,3 cm angenommen, was den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommen dürfte*. Nun würden α-Strahlen dieser Reichweite unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Ionenmenge von 21300 erzeugen. Hieraus errechnet sich schließlich ein Verhältnis der spezifischen Ionisation von H- und α-Strahlen dieser Reichweite wie 1 : 4, ein Wert, der, schon durch frühere Beobachtungen** wahrscheinlich gemacht, somit zum ersten Male durch direkte Messung bestätigt erscheint.

* Das verhältnismäßig enge Maximum beweist, daß die spezifische Ionisation der hier vorkommenden Strahlen nicht sehr verschieden sein kann, wie in Analogie zu den α-Strahlen zu erwarten ist.

** M. Blau und E. Rona, Wien. Ber. **135** [2a], 573, 1926; Mit. Ra. Inst., Nr. 190; G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. **28**, 70, 1927; E. Ramelet, Ann. d. Phys. **86**, 871, 1928.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Zählung dieser H-Strahlen mit dem R.-E. und von zwei Szintillationsversuchen angegeben.

Tabelle 1.

R.-E.	Zähler	Szintillationszählung 1	2
36,4	A	47	—
	B	54	50,8
	C	72,1	73,0
	Mittel	57,7	61,9

Der Szintillationsschirm war zu diesem Zwecke direkt über der letzten Blende angekittet. Bei einem Gesichtsfelddurchmesser von 3,8 mm war somit ein vollständiges Erfassen aller austretenden H-Teilchen gesichert.

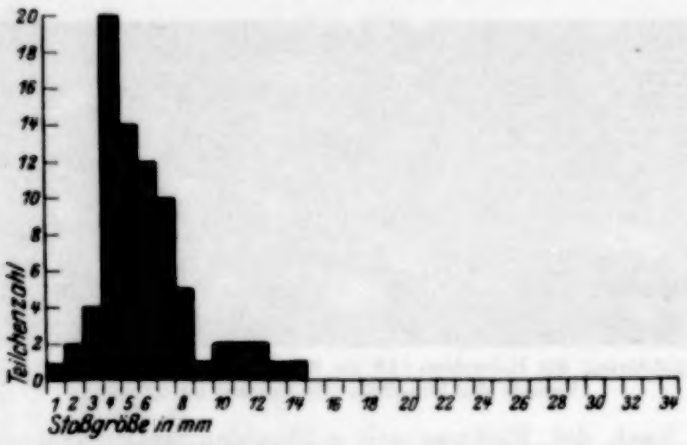


Fig. 5. Stoßgrößenverteilung für H-Strahlen von 1,2 bis 6,2 cm Reichweite.

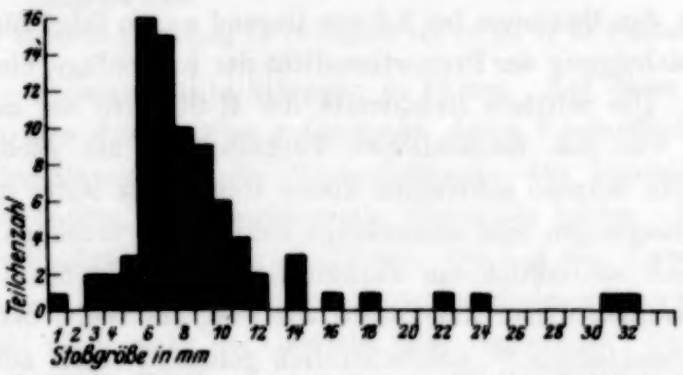


Fig. 6. Stoßgrößenverteilung für H-Strahlen von 0 bis 4,2 cm Reichweite.

Zählung 2 ist drei Tage nach 1 ausgeführt. Die angegebenen Zahlen bedeuten Mittelwerte pro Minute.

Wie man sieht, liegen die durch Szintillationsbeobachtung gefundenen Zahlenwerte bei allen Zählern erheblich höher als der elektrisch registrierte. Zahlreiche Wiederholungen dieses Versuches hatten stets dasselbe Ergebnis.

Auch die Zahlenverhältnisse zwischen den einzelnen Beobachtern blieben dabei ziemlich unverändert.

Vergrößert man die Absorption im Wege der H-Strahlen, so muß eine mit der Verringerung der Restreichweite parallel gehende Steigerung der in der Kammer erzeugten Ionenmenge erwartet werden. In Fig. 5 und 6 ist die Änderung der Stoßgrößenverteilung dargestellt, wie sie durch Vergrößerung der Glimmerabsorption um 3,57 bzw. 5,6 cm bewirkt wird. Dieser entsprechen H-Strahlenbündel von 1,2 bis 6,2 cm bzw. 0 bis 4,2 cm Restreichweite. Rechnen wir auch hier mit einem konstanten Verhältnis 1 : 4 der Ionisierung durch H- und α-Strahlen, so sind im ersten Falle Stoßgrößen von 8,4 bis 3,7 mm zu erwarten, im zweiten, wo die Empfindlichkeit um 4 % größer war, solche von 10,6 bis 4,4 mm. In Fig. 6 ist die Erweiterung nach rechts durch im Glimmer gestreute Teilchen zu erklären; die zu kleinen Ausschläge rühren von jenen H-Strahlen her, deren Bahnen nur noch zum Teil in die Kammer reichen. Der oben angegebene Wert 10,6 mm entspricht ja eigentlich H-Teilchen, welche gerade noch die Kammer durchsetzen. Für den Fall der höheren Absorption sei wieder das Ergebnis der vergleichenden Zählungen wiedergegeben, s. Tabelle 2. (Bei der mittleren Absorption ergab sich, wie zu erwarten, ungefähr die gleiche Gesamtzahl wie beim ersten Versuch.)

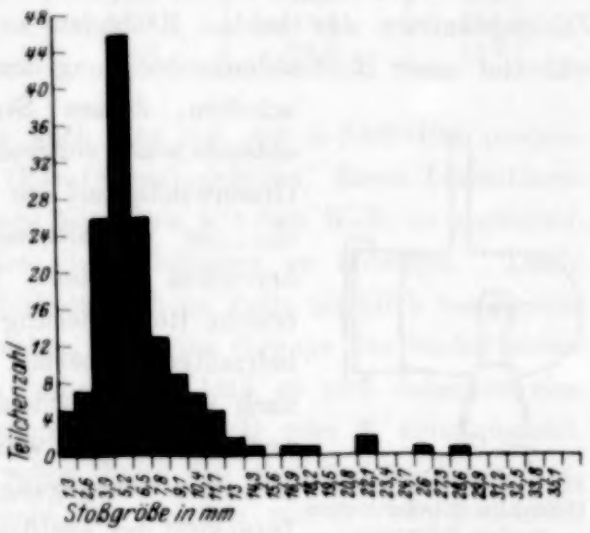


Fig. 7.

Das Verhältnis zwischen elektrischer Registrierung und Szintillationszählung ist auch für diese veränderte Zusammensetzung des Bündels ungefähr dasselbe. Ein gleiches gilt bei Austausch der dünnen Paraffinfolie gegen eine von 40 μ Stärke (Tab. 3). Durch die Auslösung der natürlichen

Tabelle 2.

R.-E.	Zähler	Szintillationszählung
19,0	A	28,6
	B	(14,1)*
	C	40,0
	Mittel	34,3

* Zähler erklärt sich müde.

H-Strahlen aus einer α undurchlässigen Schicht wird sowohl die Absorption für schnelle H-Teilchen gesteigert, als auch eine Zunahme von langsamen erreicht, welche den abgebremsten α-Teilchen entsprechen. Demgemäß ist das Maximum der Stoßgrößen (Fig. 7) gegen höhere Werte verschoben.

Tabelle 3.

R.-E.	Zähler	Szintillationszählung
36,9	A	57,3
	B	60,1
	Mittel	58,7

Da die Empfindlichkeit in diesem Falle bedeutend kleiner war, sind die Abszissen entsprechend umgerechnet, um einen Vergleich mit den oben gegebenen Statistiken zu erleichtern.

Ergänzende Versuche.

Um die bei den beschriebenen Versuchen gefundenen Differenzen in den Zählergebnissen der beiden Methoden zu klären, haben wir zunächst während einer H-Strahlenbeobachtung den Zählern ein α-Präparat unterschoben, dessen Strahlung an Zahl und durch entsprechend vorgeschaltete Absorptionen auch an Geschwindigkeit so gewählt war, daß möglichst ähnliche Verhältnisse wie bei der H-Beobachtung herrschen mußten. In diesem Falle stimmten elektrische Registrierung und Szintillationsbeobachtung befriedigend überein. Die Differenzen scheinen demnach nur auf H-Strahlen allein beschränkt zu sein, und wir sind zur weiteren Untersuchung des Effekts nun dazu übergegangen, während eines Versuchs die Intensität der auslösenden α-Strahlung zu variieren. Fig. 8 zeigt die hierzu verwendete Anordnung.

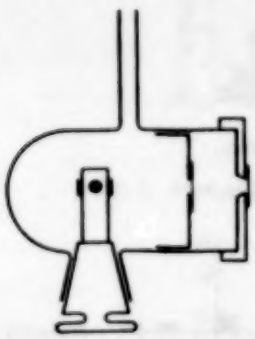


Fig. 8. Erzeugung von nat. H-Strahlen mit verschieden starken Präparaten.

Sie besteht im wesentlichen wieder aus einem Blendenrohre mit etwas größeren Blendenöffnungen bei kleineren Abständen derselben zur Erreichung einer besseren Ausbeute. Vier Poloniumpräparate verschiedener Stärke sind auf den Seitenflächen eines vierkantigen prismatischen Blockes angebracht, der um eine normal zur Richtung der ausgeblendeten Strahlen stehende Achse mit Hilfe eines Schliffes im Vakuum gedreht werden kann. Die gewählten Präparate hatten folgende Stärken:

Nr.	1	2	3	4
Elst. Einh.	80	140	490	950

Das Resultat einer Vergleichsmessung ist in Tabelle 4 enthalten. Sowohl die mit dem R.-E. wie die durch Szintillationsbeobachtung erhaltenen Zahlen der natürlichen H-Teilchen steigen annähernd proportional mit der Intensität der erzeugenden α-Strahlung an. Die Abweichungen lassen sich ohne weiteres durch natürliche Streuung der Werte und erhöhte Bedeutung des Fehlers erklären, den man beim Subtrahieren einer mittleren Verseuchung von an sich kleinen Gesamtzahlen macht. Die auch hier wiederkehrende auffällige Konstanz im Verhältnis der Resultate von elektrischer Registrierung und Szintillationszählung widerspricht deutlich einem Einfluß der Präparatstärke.

Tabelle 4.

Präparat Nr.		1	2	3	4
R.-E.		2,9	7,5	18,4	46,9
Szintillationsbeobachtung	A	11,2	23,3	76,8	139,0
	B	1,7	14,8	75,5	109,0
	C	9,6	19,7	41,4	111,2
	Mittel	7,5	19,3	64,6	119,7

Den gleichen Effekt würde auch eine mit der α-Aktivität proportionale Strahlung anderer Art (Elektronen) ergeben, deren Ionisationsvermögen zu gering wäre, um einen Nachweis mit dem R.-E. zu gestatten, die aber andererseits fähig wäre, Szintillationen zu erzeugen. Dafür würde die von den Zählern wiederholt auch im Falle ziemlich homogener Strahlung gemachte Angabe sprechen, daß eine Gruppe der beobachteten Szintillationen deutlich lichtschwächer ist. Daß es sich dabei um eine primäre β-Strahlung, einer Beimengung von RaD oder E entstammend, handeln könnte, war allerdings schon durch den oben beschriebenen Versuch sehr unwahrscheinlich gemacht, für welchen mit Absicht Präparate stark verschiedenen relativen β-Gehaltes gewählt wurden.

Nun haben Versuche, Szintillationen im eigentlichen Sinne von β-Strahlen zu zählen, sowohl in Wien wie auch anderwärts stets zu negativen Ergebnissen geführt. Trotzdem schien es möglich, daß bei Erzeugung eines unruhigen Hintergrundes während einer H-Strahlenbeobachtung eine erhöhte Neigung besteht, ein szintillationsähnliches Aufleuchten einzelner ZnS-Körner mitzuzählen. Wir haben zu diesem Zwecke, natürlich wie stets den Zählern unbewußt, bei einigen H-Strahlenbeobachtungen den Schirm mit β-Strahlen von UX leicht unruhig gemacht. In keinem einzigen Falle zeigte sich indes auch nur die geringste

Steigerung an Ausbeute, wenn das Schälchen mit UX dem Schirm genähert wurde.

Man könnte nun weiter annehmen, daß nur die Beimengung einer Elektronenstrahlung ganz bestimmter Härte und Intensität die Erscheinung herbeiführt. Um zu sehen, ob irgend eine Strahlung aus der α-Quelle kommt, welche diesen Effekt verursacht, haben wir zunächst das Paraffin in der zuerst beschriebenen Anordnung durch eine Goldfolie von 9 mm Luftäquivalent ersetzt. Es blieb bei beiden Beobachtungsarten nur eine ganz geringe Menge von Strahlen zurück. Dasselbe Resultat hatte das Ersetzen des Paraffins durch eine 1 cm Luft äquivalente, entgaste Aluminiumfolie. Der Resteffekt bestand, wie die Stoßgrößenstatistik zeigte, in der Hauptsache aus schnellen H-Strahlen, und zwar dürfte es sich um solche handeln, die teils aus der Quelle, teils aus dem noch von α-Strahlen getroffenen Verschlußglimmer stammen. (Atomtrümmer aus den Folien kommen wegen der zu geringen Ausbeute nicht in Frage.)

Die von den Szintillationszählern beobachtete Zusatzstrahlung (daß normal ionisierende H-Strahlen durch das R.-E. nicht registriert werden sollten, scheint uns nach den im ersten Abschnitt besprochenen Resultaten ausgeschlossen) muß demnach im Paraffin ihren Ursprung haben. Außer im Wasserstoff könnte sie noch im Kohlenstoff des Paraffins angeregt werden. Obwohl ein solcher spezifischer Einfluß des Kohlenstoffs höchst unglaubwürdig ist*, wollten wir doch der Vollständigkeit halber auch diese Möglichkeit nicht unbeachtet lassen und haben deshalb an Stelle des Paraffins eine Kohlenstoffolie von etwa 4 cm Luftäquivalent angebracht**. Der Effekt war bei beiden Beobachtungsmethoden ein weiteres starkes Absinken des bei den Gold- und Aluminiumversuchen gefundenen Restbetrages an H-Teilchen, womit deren hauptsächlicher Ursprung im Verschlußglimmer erwiesen ist.

Es erübrigt sich also nur noch zu untersuchen, ob eine dem Paraffin entstammende sekundäre β-Strahlung für das Plus an gezählten Szintillationen verantwortlich gemacht werden kann. Ein Magnetfeld von 2000 Gauß müßte, auf einem Strahlenweg von etwa 3 cm wirkend, eine β-Strahlung bis zu 10^6 Volt Geschwindigkeit aus unserem Strahlenbündel herausbiegen. Die Resultate eines Versuchs in dieser Richtung sind in

* H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 445, 1924; Mitt. Ra. Inst., Nr. 168.

** Für die freundliche Überlassung dieser nach einem besonderen Verfahren hergestellten Folie sind wir Herrn Generaldirektor Dr. Anton Lederer sehr zu Dank verpflichtet.

Tabelle 5 wiedergegeben. Dabei wurde zweimal abwechselnd je eine Gruppe von Perioden mit angelegtem und entferntem Magnetfeld gezählt, um den Einfluß einer Steigerung oder Abnahme der Augenempfindlichkeit während des Versuchs auszuschalten. Eine Beeinflussung der beobachteten Zahlen durch das Magnetfeld ist nicht zu verzeichnen.

Durch die beschriebenen Versuche schien jede naheliegende Erklärungsmöglichkeit erschöpft. Andererseits hatten wir nicht den Eindruck, daß die Zähler einer bloßen subjektiven Täuschung unterliegen.

Tabelle 5.

R.-E.	Szintillationsbeobachtung		
	Zähler	Mit Magnet	Ohne Magnet
27,8	A	63,1	57,4
	B	35,9	40,1
	C	52,1	62,4
	Mittel	50,4	53,3

Dazu ist die Größe der Abweichung im Hinblick auf die zahlreichen Änderungen, denen wir die Versuche unterworfen haben, doch zu konstant. Selbst nach wochenlanger Unterbrechung wurden bei ein und derselben Anordnung die Zahlenwerte sehr gut reproduziert. Eine Erklärung im Vorgang der Szintillationserregung selbst zu finden (Anregung mehrerer Körner durch eine auftreffende Partikel, Reflexionsvorgänge, spontane Szintillationen) dürfte nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls ausgeschlossen sein.

Fassen wir die gefundenen Resultate nochmals zusammen. Es wird stets bei Beobachtung ein und desselben H-Strahlenbündels eine größere Zahl von Teilchen mit der Szintillationsmethode als durch elektrische Registrierung gefunden. Das Zahlenverhältnis beträgt rund 2 : 1. Es bleibt jedoch praktisch unabhängig von der mittleren Reichweite und der Gleichförmigkeit in der Zusammensetzung des H-Strahlenbündels. Szintillationen über der berechneten maximalen Reichweite wurden nie beobachtet. Ein wie immer gearteter Einfluß einer Elektronenstrahlung ist durch die in dieser Richtung gemachten Versuche ausgeschlossen. Hält man also an der physikalischen Realität dieser Szintillationen fest, so kann ihre Ursache nur in einer Strahlung liegen, die in allen Eigenschaften mit den natürlichen H-Strahlen übereinstimmt, mit Ausnahme der Form ihrer Energieabgabe. Wir haben nun die Hilfsannahme gemacht, es existiere eine zweite Art von natürlichen

H-Strahlen, deren Ionisierungsvermögen bedeutend kleiner ist*. Der nächste Schritt war daher, die Empfindlichkeit des R.-E. für schwach ionisierende Strahlen zu erhöhen. Das kann in der Weise geschehen, daß man die Weglänge der betreffenden Teilchen in der Ionisationskammer vergrößert, d. h. diese selbst vertieft**. Zu Vergleichsmessungen haben wir die Kammervertiefung in zwei Stufen, auf 21 mm und auf 50 mm, vorgenommen. In letzterem Falle ist aber die Form der Plattenionisationskammer aus Gründen der schlechten Feldverteilung nicht mehr angängig. Für diesen Versuch wurde darum die Ionisationskammer derart umgestaltet, daß die Innenelektrode von einem etwa 4 cm langen, 1 mm dicken Draht gebildet wird. Auch diese Versuche sind mit H-Teilchen verschiedener Restreichweite ausgeführt worden. Sie bestätigen im Zusammenhang mit den anfangs wiedergegebenen Resultaten vollständig alle in Analogie mit den Erscheinungen bei α-Teilchen für die Ionisierung durch H-Strahlen gemachten Annahmen. Ist das Verhältnis der spezifischen Ionisation von H- und α-Strahlen für alle Reichweiten dasselbe, so muß zunächst für schnelle H-Teilchen die zur Messung gelangende Ionenmenge annähernd proportional mit der Kammertiefe wachsen. Mit Abnahme der Restreichweite steigt die Ionenmenge für längere Kammern stärker an und erreicht ihr Maximum, wenn die Bahnköpfe gerade noch in der Kammer bleiben. Wie bereits erwähnt, standen die Ergebnisse mit diesen Folgerungen in vollem Einklang. Anzeichen für das Auftreten schwächer ionisierender Strahlen (Zuwachs kleiner Ausschläge) sind dagegen in keinem Falle zu finden, obgleich mit der 50 mm-Kammer Ionisierungsstärken von 300 Elementarquanten pro 1 cm mit Bestimmtheit nachweisbar sein müßten. Die mit drei verschiedenen Kammertiefen ausgeführten Vergleichsmessungen geben vollständig übereinstimmende Gesamtzahlen.

Natürliche H-Strahlen unter größeren Winkeln.

Auf Grund der von Rutherford*** und Darwin**** entwickelten Stoßtheorie nimmt die Geschwindigkeit der unter verschiedenen Winkeln

---

* Die Annahme zweier Arten von H-Strahlen, die durch verschiedene Zustände des Protons charakterisiert sind, ließe sich eventuell auf Grund der neueren Kenntnisse über die Existenz eines Protonendralles rechtfertigen.

** Eine Empfindlichkeitssteigerung durch Herabsetzung der natürlichen Unruhe ist mit den bisherigen Hilfsmitteln nicht gelungen.

*** E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.

**** G. C. Darwin, ebenda **27**, 499, 1914.

zur auftreffenden α-Strahlung ausgelösten H-Teilchen proportional $1/\cos^3\Theta$ ab, wobei Θ den Winkel bedeutet, welchen die verlängerte α-Bahn mit der des ausgeschleuderten Protons einschließt. Die Gesamtzahl der bis zu einem Maximalwinkel Θ emittierten H-Teilchen ist durch die Beziehung $n = K.\tan g^2\Theta$ gegeben, wobei K einen von der Geschwindigkeit der α-Strahlen abhängigen Parameter bedeutet. Nach einer von Rutherford* 1919 vorgenommenen experimentellen Überprüfung der Theorie, die zu überraschenden Unstimmigkeiten hinsichtlich der Zahl der Protonen und ihrer Verteilung über die verschiedenen Winkelbereiche geführt hatte, haben Chadwick und Bieler** diese Verhältnisse nochmals und mit genaueren Mitteln untersucht.

Für das Resultat der erwähnten Untersuchung Rutherfords, daß im Falle schneller α-Teilchen ein starkes Überwiegen der unter kleinen Winkeln emittierten H-Strahlen zu beobachten ist, ergibt sich aus der Arbeit von Chadwick und Bieler keine Bestätigung. Dagegen fanden diese Autoren einen bedeutenden Überschuß an H-Teilchen jeder Richtung gegenüber der Theorie, der sich insbesondere (in dieser Hinsicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Rutherfords) bei großer Geschwindigkeit der erzeugenden α-Strahlen bemerkbar macht, und für langsame gegen Null abnimmt.

Während also nach der Theorie mit abnehmender α-Geschwindigkeit die Zahl der ausgelösten Protonen wachsen soll, nimmt sie in Tatsache in dem noch gut meßbaren Bereich ab. Die Reichweitenbeziehung wurde voll bestätigt. Die Versuche wurden mit der Szintillationsmethode ausgeführt unter Verwendung von Ra C als α-Quelle. Chadwick und Bieler haben die erwähnten Verhältnisse für eine Anzahl von gut definierten Winkelbereichen verfolgt und auf Grund ihrer Resultate die tatsächliche Ausbeutefunktion berechnet. Für einen Winkelbereich von 0 bis 18^0 errechnet sich aus ihren Tabellen für α-Strahlen der von uns benutzten Reichweite eine Ausbeute an natürlichen H-Teilchen von höchstens 14,5 pro $10^6\,\alpha$, ausgelöst aus 1 cm Wasserstoffgas. Gemeint damit ist jene Zahl von Protonen, welche unter dem angegebenen Winkel in die Raumwinkeleinheit emittiert wird***. Unsere Versuche mit dem

---

* E. Rutherford, ebenda **37**, 537, 562, 1919.

** J. Chadwick und E. S. Bieler, ebenda **42**, 923, 1921.

*** Die früher bei Atomtrümmerversuchen in Wien angegebenen Ausbeuteberechnungen beziehen sich stets auf die ganze Sphäre. Die hier angegebenen Werte wären also für allfällige Vergleiche mit 4π zu multiplizieren.

R.-E. in diesem Winkelbereich (siehe oben) ergeben für die betreffende Zahl den Wert 42,4. Aus diesem Grunde und im Hinblick auf die früher besprochenen Unterschiede der beiden Meßmethoden haben wir mit einer Anordnung, die im wesentlichen der von Chadwick und Bieler analog ist, die für unter größeren Winkeln ausgelöste H-Strahlen geltenden Beziehungen auch mit dem R.-E. für einen bestimmten Winkelbereich geprüft. Das hat unter anderem den Vorteil, daß ohne umständliche Absorptionsversuche Reichweitenbestimmung und Zählung stets auf einmal ausgeführt werden können.

Wie die Skizze Fig. 9 zeigt, tritt an Stelle der kreisförmigen Paraffinblende eine solche von Ringgestalt. Diese ist so dimensioniert, daß Winkel von 24,5° bis 53,5° zur Beobachtung kommen. Die dritte Blendenhaube fällt weg, und der zweite Zylinder ist direkt an der Kammeröffnung befestigt. Das Luftäquivalent des Verschlußglimmers ist auf 1,2 cm reduziert.

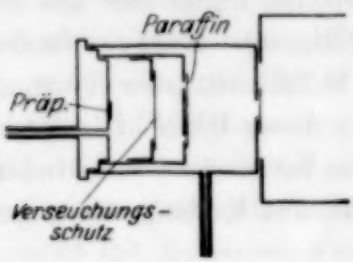


Fig. 9.

Um zu einer genügend kleinen Minimalabsorption übergehen zu können, muß eine vollständige Trennung von Präparat und Paraffinring erfolgen, da dieser auf die Dauer nicht genügend vor einer Verseuchung des Raumes unmittelbar vor dem Verschlußglimmer schützt und auch selbst auf der Rückseite nicht verseucht werden darf. Aus diesem Grunde wurde noch eine Kappe über dem Präparat angebracht. Der Austritt der α-Strahlung aus dieser erfolgt durch eine entsprechend große Kreisblende, die mit einem durch ein Zaponlackhäutchen versteiften Stück Blattgold verschlossen ist.

Von einer Wiedergabe der bei dieser Versuchsanordnung gefundenen Verteilung der Stoßgrößen kann wohl abgesehen werden. Es genüge der Hinweis, daß die auf Grund der Stoßtheorie für die Reichweitenverteilung errechneten Verhältnisse mit sehr guter Übereinstimmung bestätigt werden konnten. Was die für diesen Winkelbereich gefundene Ausbeutezahl anlangt, so ergeben unsere Versuche einen Wert von 19,1 pro $10^6\,\alpha$, während die Messungen von Chadwick und Bieler für diesen Bereich eine Ausbeute von höchstens 6,8 pro $10^6\,\alpha$ errechnen lassen. Obzwar der Unterschied zwischen unseren Resultaten und denen von Chadwick und Bieler auch in diesem Falle beträchtlich ist, zeigt sich doch eine deutliche Übereinstimmung im Gang der Werte bei Änderung des untersuchten Winkelbereiches. Es scheint also, daß man auch einen großen

Bruchteil von Szintillationen übersehen und trotzdem zu richtigen Relativzahlen gelangen kann*.

Schließlich erübrigt sich noch zu bemerken, daß wir auch bei dieser veränderten Auslösungsbedingung der Protonen Vergleichsszintillationszählungen vornehmen ließen, die jedoch kein neues oder auch nur von den früheren abweichendes Ergebnis liefern konnten**. Nach der oben diskutierten Überprüfung der hier vorgeschlagenen Erklärungsweisen sind wir zurzeit nicht in der Lage, die Ursache dieser Erscheinung anzugeben. Ihre Erklärung muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung.

Mit dem von G. Ortner und G. Stetter konstruierten Röhrenelektrometer wurde die spezifische Ionisation von Protonenstrahlen untersucht. Zu diesem Zwecke wurden Bündel natürlicher H-Strahlen von annähernd gleichförmiger Geschwindigkeit benutzt, die durch Auslösung mit α-Strahlen von Polonium aus Paraffinfolien bei entsprechender Ausblendung enger Winkelbereiche erhalten wurden. Die in verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen und unter variierten Winkelbedingungen ausgeführten Messungen ergaben übereinstimmend ein Verhältnis der Ionisierung durch H- und α-Strahlen von 1 : 4. Die aus der Stoßgleichung folgenden Beziehungen zwischen der Reichweite der H-Strahlen und der sie auslösenden α-Strahlung konnten für alle untersuchten Bereiche bestätigt werden. Mit dem R.-E. ausgeführte Zählungen ergaben Ausbeutezahlen an natürlichen H-Teilchen, welche die von Chadwick und Bieler mit vergleichbarer Anordnung jedoch durch Szintillationsbeobachtung gefundenen um das Doppelte übertreffen. Hingegen stimmt der Gang der beobachteten Werte mit der Änderung des Winkelbereiches in beiden Fällen überein.

Als zweiter Punkt der vorliegenden Untersuchung wurden vergleichende Zählungen von H-Strahlen mit dem R.-E. und durch Szintillationsbeobachtung ausgeführt. Die letzteren unterscheiden sich dabei von den erwähnten Messungen anderer Autoren durch die Verwendung

* Wir haben auch noch Versuche unter einem mittleren Winkel von 60° gemacht; jedoch ist wegen der Kürze der hier auftretenden H-Strahlen und der immerhin beträchtlichen Breite der Versuchsbedingungen die Ausbeuteberechnung recht unsicher, so daß wir von einer Wiedergabe der Resultate absehen.

** Das Verhältnis war wieder ungefähr 2 : 1; nach einigen Versuchen schien es hier sogar etwas größer zu sein; die Genauigkeit, die man mit Szintillationszählungen überhaupt erreichen kann, ist aber zu klein, um diesen Effekt sicherzustellen.

von γ-Strahlung freier α-Präparate. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, daß die Szintillationsbeobachtung — wenigstens mit den in Wien verwendeten Mitteln — stets beträchtlich höhere Zahlenwerte liefert. Das Verhältnis der mit den beiden Methoden gefundenen Ausbeuten war weder durch Veränderung der Geschwindigkeit der H-Strahlen zu beeinflussen, noch zeigte es sich von der Art ihrer Auslösung abhängig. Systematische Versuche, die Ursache für diese zusätzlichen Szintillationen in einer anderen Strahlenart zu finden, konnten zwar einerseits gewisse Vermutungen (Verursachung durch Elektronenstrahlung) als unzutreffend beweisen, lieferten aber andererseits keine positive Erklärung der Erscheinung.

Wien, II. Phys. Institut d. Universität, April 1929.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Die Elektronenterme des Singulettsystems im Viellinienspektrum des Wasserstoffs.

Von **W. Weizel** in Rostock.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1929.)

Sämtliche bisher bekannten Elektronenterme des Wasserstoffs werden als Terme eines Leuchtelektrons gedeutet, wobei ein zweites Elektron stets im tiefsten $1s\sigma$-Zustand verbleibt. Die einzelnen Bandensysteme erfahren folgende Deutung:

Ultraviolett: $A \leftarrow B$ $\quad 1s\sigma^2\,{}^1\Sigma - 1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$,
$A \leftarrow C$ $\quad 1s\sigma^2\,{}^1\Sigma - 1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi$.

Viellinienspektrum:

α-, β-, γ-, δ-Banden . . . . . $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma - 1s\sigma\,3p\pi\,{}^1\Pi\,(4p\pi\,{}^1\Pi\ldots)$,
Richardsons starke Q-Zweig-Banden $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma - 1s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi$,
Richardsons starke R-Zweig-Banden $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma - 1s\sigma\,3d\sigma\,{}^1\Sigma$,
Richardsons $2^3S - 3^3S$-Banden . . $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma - 1s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$.

Diese Einordnung der Banden erlaubt alle Werte für die Elektronenterme numerisch zu berechnen. Man erhält für die Ionisierungsspannung 128525 cm^{-1} bzw. 15,75 Volt. Der durch Elektronenstrom gefundene Wert von 15,9 Volt ist hiermit in Übereinstimmung. Die bei einigen Termen auftretenden Anomalien können als Entkoppiungserscheinungen aufgeklärt werden. Die auffallenden Unterschiede der Werte der Konstanten der einzelnen Terme (B, ν_0, r_0 usw.) werden verständlich gemacht. Für das Ion H_2^+ ergeben sich Schätzungen für Dissoziationswärme, Schwingungsquanten, Kernabstand usw.

Nachdem in den letzten Jahren unsere Kenntnis der Bandenspektren einer großen Zahl von Stoffen sich sehr vervollständigt hat, ist es eigentlich auf den ersten Blick erstaunlich, daß man über das Bandenspektrum des Wasserstoffs noch recht wenig weiß. Die Gründe hierfür sind allerdings nicht schwer zu finden. Wenn man von den Banden in fernen Ultraviolett absieht, so ist das Bandenspektrum des Wasserstoffs (Viellinienspektrum) wohl das verwickeltste Spektrum, von dem man überhaupt Kenntnis hat.

Die zu einem Bandenzweig gehörigen Linien liegen sehr weit auseinander, so daß sich zwischen diese noch eine Menge zu anderen Banden gehörige Linien schieben. Überdies ist gegenüber den meisten Bandenspektren, bei denen nur einige wenige Bandensysteme vorhanden sind, das Spektrum des Wasserstoffs aus einer großen Zahl von Bandensystemen zusammengesetzt. Bis jetzt konnten von diesen neun genauer analysiert werden. In dieser Hinsicht wird der Wasserstoff nur vom Helium (He_2) übertroffen, bei welchem 29 Bandensysteme bekannt sind.

Während einerseits die Ordnung des Spektrums durch die große Zahl der Bandensysteme stark erschwert wird, gewinnt andererseits gerade durch diese Reichhaltigkeit das Spektrum besonderes Interesse, da es die Möglichkeit bietet, die Elektronenterme des Moleküls zu studieren.

Die Elektronenterme des Wasserstoffs bilden theoretisch ein Triplett- und ein Singulettsystem, da der Wasserstoff zwei Elektronen besitzt. Der Grundterm des Moleküls gehört dem Singulettsystem an.

Der Zweck dieser Arbeit ist, die bekannten Terme des Wasserstoffs zu deuten, d. h. sie einer bestimmten Elektronenkonfiguration zuzuordnen.

Der hierzu eingeschlagene Weg ist derselbe, der mir die Deutung der Elektronenterme des Heliums ermöglichte*: Die Deutung der Terme als Terme eines Leuchtelektrons. Überhaupt wird das Bandenspektrum des Heliums im folgenden häufig als Leitfaden der Untersuchung dienen.

Die Terme eines Leuchtelektrons.

Für das Zustandekommen eines Emissionsspektrums machen wir folgende fast selbstverständliche Annahme. Durch den Elektronenstoß wird bei einem im Grundzustand befindlichen Molekül ein Elektron in einen höheren Zustand gehoben. Sind mehrere Elektronen vorhanden, so sind diejenigen, deren völlige Entfernung die geringste Energie erfordert, für die Anregung bevorzugt. Bei Absorptionsspektren entspricht der Anregung die Absorption. Das Emissionsspektrum entsteht durch Sprünge des angeregten Elektrons (Leuchtelektron) ohne Beteiligung der übrigen Elektronen.

Den Zustand eines einzigen Elektrons im Zweizentrenproblem beschreiben wir durch:

1. Eine Hauptquantenzahl n.

2. Eine Nebenquantenzahl l. Für immer engere Kerne bzw. immer höher angeregte Zustände nähert sich l der Quantenzahl des Elektronenbahndrehimpulses. Im folgenden ist es immer in diesem Sinne zu verstehen, wenn von einem Drehimpuls l die Rede ist.

3. Eine Quantenzahl i. Ihr entspricht klassisch der Drehimpuls um die Kernverbindungslinie. Im obigen Sinne ist i die Komponente von l nach der Molekülachse.

Dabei ist $$n - 1 \geqq l \geqq i.$$

Da bei der Ordnung eines Bandenspektrums oft nicht feststellbar ist, in welche Atomzustände ein bestimmter Molekülzustand dissoziiert,

* W. Weizel, ZS. f. Phys. 52, 175, 1928.

müssen die Quantenzahlen n, l und i aus den Bandensprektren selbst entnommen werden. Wenn für alle Elektronen außer dem Leuchtelektron $i = 0$ ist, was sowohl bei Helium wie bei Wasserstoff der Fall ist, ist $i = 0, 1, 2 \ldots$, je nachdem der Term ein Σ-, Π- oder Δ-Term ist. Auch die Größe l läßt sich oft aus den Bandenspektren selbst gewinnen*. Wenn die absolute Größe eines Terms im wesentlichen durch die Hauptquantenzahl bestimmt ist, läßt sich auch n aus dem Spektrum ermitteln. Diese Abhängigkeit ist für leichte Moleküle zu erwarten und ihre Annahme hat sich bei He_2 bewährt. In jedem Falle muß aber erst die Möglichkeit einer befriedigenden Deutung des Spektrums zeigen, daß diese Art der Bestimmung von n berechtigt war.

Es sei bemerkt, daß bei dieser Art der Deutung der Spektren die Zuordnung der Terme des Moleküls zu den Termen der getrennten oder vereinigten Atome nicht berücksichtigt wird. Es ist deshalb nicht selbstverständlich, daß insbesondere die Hauptquantenzahlen der Molekelterme mit den theoretisch mit Hilfe der Zuordnung festgelegten übereinstimmen. Wenn Übereinstimmung besteht, ist damit die Abhängigkeit der Energie wesentlich von n erwiesen.

Das Leuchtelektron wird mit s, p, d bezeichnet, wenn $l = 0, 1, 2$, mit σ, π, δ, wenn $i = 0, 1, 2$ ist. Man erhält also folgende Möglichkeiten.

Tabelle 1.

	$l=0$	$l=1$		$l=2$			$l=3$			
$n=1$	$1s\sigma$									
$n=2$	$2s\sigma$	$2p\sigma$	$2p\pi$							
$n=3$	$3s\sigma$	$3p\sigma$	$3p\pi$	$3d\sigma$	$3d\pi$	$3d\delta$				
$n=4$	$4s\sigma$	$4p\sigma$	$4p\pi$	$4d\sigma$	$4d\pi$	$4d\delta$	$4f\sigma$	$4f\pi$	$4f\delta$	$4f\varphi$

usw.

Da jeder Zustand wegen des Spins mit zwei (σ) oder vier (π, δ, φ) Elektronen besetzt werden kann, sind dem Leuchtelektron alle Zustände möglich, die nicht schon durch zwei bzw. vier Elektronen besetzt sind. Bei He_2 ist nur $1s\sigma$ doppelt besetzt, $2p\sigma$ nur einfach. Folglich durchläuft das Leuchtelektron alle Zustände außer $1s\sigma$. Bei Wasserstoff hingegen durchläuft es alle Zustände einschließlich $1s\sigma$, da $1s\sigma$ erst einfach besetzt ist.

Je nachdem der Spin der beiden Wasserstoffelektronen gleich oder entgegengesetzt ist, erhält man Triplett- oder Singulettsystem. Der Grundzustand mit zwei $1s\sigma$-Elektronen existiert nur im Singulettsystem.

* Beispiele für die Bestimmung von l siehe spätere Abschnitte dieser Arbeit.

Da Wasserstoff im Gegensatz zu Helium einen Kernspin besitzt, fällt nicht wie dort jedes zweite Niveau aus, sondern es findet nur ein Wechsel des statistischen Gewichts der Terme statt. Man pflegt die Terme mit dem größeren statistischen Gewicht mit *a*, die mit dem kleineren mit *s* zu bezeichnen. Es kombinieren nur *a*- mit *a*-Niveaus und *s* mit *s*.

Die empirischen Terme des Wasserstoffs.

Im Gesamtspektrum des Wasserstoffs kennt man bisher neun Bandensysteme, von denen sieben dem Viellinienspektrum angehören und zwei im entfernten Ultraviolett liegen.

1. Das Bandensystem $A^{n''} - B^{n'}$. Ein Teil dieses Bandensystems sind die Lymanbanden, nämlich $A^{n''} - B^{1}$. Dieses Bandensystem wurde von Dieke und Hopfield* auch in Absorption beobachtet und in ein zweidimensionales Bandkantenschema eingeordnet. Hieraus sind für A und B die Schwingungsquanten $A^{n''} - A^{n''-1}$ und $B^{n'} - B^{n'-1}$ bekannt. Von Hori** wurden wenigstens für die Lymanbanden auch die Linien in Zweige eingeordnet. Richardson*** hält Horis Analyse für falsch. Im folgenden wird gezeigt werden, daß Horis Analyse im wesentlichen richtig war; einige Änderungen werden vorgenommen.

2. Das Bandensystem $A^{n''} - C^{n'}$ (Wernerbanden). Auch diese Banden wurden von Dieke und Hopfield* in Absorption erhalten. Sie ordneten auch die Banden in ein Kantenschema und bewiesen aus der Identität der Schwingungsquanten der Endzustände, daß A die gemeinsamen Endzustände dieses Bandensystems und des vorigen sind. Von Hori** wurden wieder die Linien in Zweige geordnet.

3. Ein Bandensystem $u^{n''} - x^{n'}$ (die Buchstaben u und x sind erst hier eingeführt), welches kürzlich im Viellinienspektrum von Richardson*** und Davidson gefunden wurde. Hier sind sowohl Schwingungs- wie auch Rotationszustände geordnet. Die Banden bestehen einstweilen aus Q-Zweigen****.

4. Ein Bandensystem $u^{n''} - z^{n'}$ (u und z wieder hier eingeführt) mit P- und R-Zweig ohne Q-Zweig, ebenfalls von Richardson und Davidson im Viellinienspektrum gefunden. Richardson und Davidson beweisen die Identität der Endterme u dieses und des vorigen Systems

* G. H. Dieke und J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927.
** T. Hori, ebenda **44**, 834, 1927.
*** O. W. Richardson und P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. **123**, 54, 1929.
**** P- und R-Zweige scheinen neuerdings gefunden zu sein. Siehe Anmerkung S. 495.

aus der Analyse der Schwingungsquanten, und ferner die Identität von u und B ebenfalls durch Vergleich der Schwingungsquanten.

5. Die Bandensysteme α, β, γ, δ, die die Fulcherbanden (α) enthalten und aus Q-Zweigen bestehen. R- nnd P-Zweige sind nach Richardson und Das* ebenfalls vorhanden. Die Schwingungsstruktur wurde von Richardson** festgelegt und von Finkelnburg und Mecke*** im wesentlichen bestätigt und teilweise genauer gemessen. Alle vier Bandensysteme besitzen einen gemeinsamen Endterm, der hier mit $2s$ bezeichnet wird. Die Anfangsterme (hier mit $3p$, $4p$, $5p$, $6p$ bezeichnet) lassen sich nach Richardson**** durch eine Rydberg-Ritzsche Formel darstellen.

Nach Richardson gehören die ersten vier Bandensysteme dem Singulett-, die α-, β-, γ- und δ-Banden dem Triplettsystem an. Finkelnburg und Mecke behaupten, daß auch die letzteren Banden dem Singulettsystem angehören. In der Annahme, daß sie für diese Behauptung den Beweis werden erbringen können, unterstelle ich sie einstweilen als richtig.

6. Ein Bandensystem ($2S - 3S$), aus R- und P-Zweigen bestehend, das mit den α-, β-, γ-Banden den Endterm gemeinsam hat und einen Σ-Term als Anfangsterm (Richardson und Das).

Über die Natur der Terme ist bis jetzt bekannt, daß:

a) $A \equiv (1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma$, da er der Grundterm des H_2-Moleküls ist,

b) $u \equiv B$ ein Σ-Term ist, da seine Rotationsterme nach Richardson mit 0, 1, 2... zu numerieren sind.

Das Programm des folgenden wird also sein:

1. Eine Untersuchung der Terme x und z, bei der sich herausstellen wird, daß x ein Π-Term, z ein Σ-Term ist; ferner, daß beide Terme Entkopplungserscheinungen zeigen, also sicher nicht einem $s\sigma$-Leuchtelektron zuzuordnen sind.

2. Eine Prüfung der Horischen Analyse. Es wird sich zeigen, daß diese bis auf die Q-Zweige der Lymanbanden richtig ist. Hierdurch wird der Widerspruch gegen die Annahme gegen $B \equiv \Sigma$ verschwinden.

3. Durch die Zuordnung aller bekannten Terme zu den Termen des Leuchtelektrons wird sich eine Deutung sämtlicher Terme ergeben.

---

* O. W. Richardson und K. Das, Proc. Roy. Soc. **122**, 688, 1929.
** O. W. Richardson, ebenda **113**, 368, 1927.
*** W. Finkelnburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 1929.
**** O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. **113**, 368, 1927.

4. Die numerischen Werte aller Terme lassen sich berechnen, während dies bisher nur für die Anfangsterme der α-, β...-Banden möglich war. Auch die Ionisierungsspannung wird berechnet.

5. Soweit möglich, wird eine Diskussion der Zuordnung zu den Termen der getrennten H-Atome durchgeführt.

6. Die Abhängigkeit der Molekülkonstanten B, ν_0 (Schwingungsquant) r_0 (Kernabstand, Dissoziationswärme) vom Elektronenterm wird verfolgt und daraus werden Schlüsse auf die Konstanten des Grundzustands des H_2^+-Ions gezogen.

Die Banden $u - x$ und $u - z$.

Die Banden $u - x$ bestehen aus Q-Zweigen, von Q_1 beginnend. (Richardson und Davidson numerieren die Niveaus etwas abweichend. Sie stellen die Rotationsterme $T(j)$ durch halbzahlige j und $T(j) = Bj^2$ dar. Hier ist stets die der Quantenmechanik entsprechende Darstellung durch ganzzahlige j und

$$T(j) = Bj(j+1)$$

gewählt. Statt Q_1, Q_2, Q_3, ... numerieren Richardson und Davidson Q_2, Q_3, Q_4, ..., wobei Q_2 den Übergang $j \longrightarrow j = 1^1/_2 \longrightarrow 1^1/_2$ darstellt.)

Für die Differenzen $T(j+1) - T(j)$ des Endterms u ergeben sich folgende Werte (Tabelle 2) in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl n.

Bei Richardson und Davidson findet sich diese Tabelle bis $n = 7$ fortgesetzt. Den Niveaus 0, 2, 4 ... ist wegen des Kernspins das größere statistische Gewicht zuzuschreiben. Diese Niveaus sind mit a, die ungeraden mit s zu bezeichnen.

Formelmäßig lassen sich die Endrotationsterme darstellen durch:

$$T(j) = Bj(j+1) - \beta j^2(j+1)^2$$
$$D(j) = 2B(j+1) - 4\beta(j+1)^3$$
$$\Delta(j) = 2B - 4\beta(3j^2 + 9j + 7),$$

wobei $Dj = T(j+1) - Tj$ und $\Delta(j) = T(j+2) - 2T(j+1)T(j)$ ist.

Tabelle 2.

j	$n=0$		$n=1$		$n=2$		$n=3$	
	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$
0	38,85		36,91		35,28		33,81	
		38,45		36,52		34,92		33,51
1	77,30		73,44		70,20		67,33	
		37,76		36,01		34,46		33,07
2	115,06		109,45		104,66		104,40	
		36,62		34,97		33,53		32,27
3	151,68		144,42		138,20		132,68	
		35,27		33,84		32,51		31,31
4	186,95		178,26		170,71		163,95	
		33,8		32,43		31,26		30,11
5	220,75		210,7		201,98		194,11	

Da der Term mit $j = 0$ beginnt, ist er ein Σ-Term. $i = 0$. Die Formel ist also gegen die allgemeine Formel

$$T(j) = B[j(j+1) - i^2] - \beta[j(j+1) - i^2]^2$$

vereinfacht.

Der Term soll normal genannt werden, da er sich durch die obige Formel darstellen läßt.

Ein nicht normaler Term ist dagegen der Anfangsterm x.

Die entsprechende Tabelle 3 der $D(j)$ und $\Delta(j)$ ist die folgende:

Tabelle 3.

j	$n=0$		$n=1$		$n=2$	
	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$
1	74,73	49,77	80,71	45,58	83,12	43,36
2	124,50	52,51	126,29	47,53	126,48	44,23
3	177,01	52,97	173,82	48,31	170,71	44,27
4	229,98	52,10	222,13	48,11	214,98	44,22
5	282,09		270,25		259,21	

Die Rotationsterme lassen sich nicht durch die obige Termformel darstellen.

An einer Reihe von Termen des Heliums* habe ich gezeigt, daß ein derartiges Verhalten von der Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses l von der Kernachse durch die Rotation herrührt**.

Unter der Entkopplung hat man sich im klassischen Bild folgendes vorzustellen.

Im normalen Fall präzessiert l regulär um die Molekülachse, und i ist die konstante Komponente von l nach ihr. Die mittlere Komponente nach einer Richtung $\perp$ zur Molekülachse, z. B. der Rotationsachse ist 0. Die Entkopplung besteht darin, daß die Bewegung von l derart gestört wird, daß eine mittlere Komponente von l nach der Rotation entsteht, die mit ϱ bezeichnet wird. Je nachdem $\varrho \gtrless 0$ ist, ist diese Komponente der Rotation gleich oder entgegengesetzt gerichtet. Bei der Entkopplung von Σ-Termen tritt nur $\varrho > 0$ oder $\varrho < 0$ auf, bei Π- und Δ-Termen beide Fälle. Wird die Entkopplung vollständig, so wird $\varrho = \pm l$, was bei genügend hoher Rotation angenähert erreicht wird.

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

** Bei manchen Stoffen (OH) ist die Entkopplung des Spins bekannt. Diese kommt hier nicht in Frage, da es sich um ein Singulettsystem handelt.

Sichtbar ist die Entkopplung ohne weiteres bei Π- und Δ-Termen, an dem Auftreten von zwei Rotationstermfolgen mit ungleichen Rotationsenergien („Kombinationsdefekt"). Die Terme lassen sich darstellen durch eine Formel:

$$T(j) = B\left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)^2 - \beta \cdot \left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)^4.$$

ϱ ist Funktion von j, und zwar kann man für kleine j und schwache Entkopplung setzen:

$$\varrho = \pm \alpha \sqrt{j(j+1) - i^2},$$

also

$$T(j) = B(1 \mp \alpha)^2 [j(j+1) - i^2] - \beta (1 \mp \alpha)^4 [j(j+1) - i^2]^2.$$

Beide Termfolgen erscheinen noch als vollkommen normal, nur hat man verschiedene scheinbare B-Werte, nämlich $B' = B(1-\alpha)^2$ und $B'' = B(1+\alpha)^2$, einzusetzen.

Ist von den beiden Rotationstermfolgen nur eine beobachtet oder, wie bei Σ-Termen, überhaupt nur eine vorhanden, so kann sich die Entkopplung der Beobachtung entziehen.

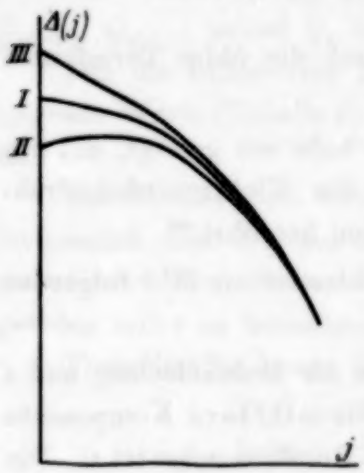


Fig. 1.

Bei starker Entkopplung kann aber ϱ nicht mehr gleich $\alpha \sqrt{j(j+1) - i^2}$ gesetzt werden, da ϱ ja für große j sich einem Grenzwert, der höchstens $= l$ sein kann, nähern muß. ϱ wächst bei kleinen j zunächst stark mit j an, $\frac{\Delta^2 \varrho}{\Delta j^2}$ jedoch ist dauernd negativ. In solchen Fällen kann die Entkopplung auch an einer einzigen Termfolge konstatiert werden, und zwar an zwei Einflüssen.

a) Die $\Delta(j)$, die ohne Entkopplung für kleine j konstant sind und für größere j nach Maßgabe des β-Gliedes abfallen, werden geändert. Für $\varrho > 0$ werden für kleine j die $\Delta(j)$ stark verringert, für $\varrho < 0$ vergrößert. Man erhält also das Kurvenbild von Fig. 1, wobei I den Normalfall, II $\varrho > 0$ und III $\varrho < 0$ darstellen.

b) Die $D(j)$-Werte erscheinen für $\varrho > 0$ gegenüber den $\Delta(j)$ verkleinert, für $\varrho < 0$ vergrößert.

Für die vorliegende Folge der x-Terme ergibt sich, daß $\varrho > 0$ ist [aus a)]. Die Numerierung der j ist also so zu wählen, daß die $D(j)$ zu klein erscheinen, was in der vorhergehenden Tabelle 3 geschehen ist. Setzt man als ungefähre B-Werte (aus $\Delta(j) = 2B$ entnommen) für $n = 0, 1, 2$

die Zahlen 27, 25, 23 ein und vernachlässigt das β-Glied, so erhält man für einen normalen Term folgende Solldifferenzen (Tabelle 4).

Tabelle 4.

j	$n=0$		$n=1$		$n=2$	
	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$
0	54		50		46	
		54		50		46
1	108		100		92	
		54		50		46
2	162		150		138	
		54		50		46
3	216		200		184	
		54		50		46
4	270		250		230	
		54		50		46
5	324		300		276	

Es ergibt sich durch Vergleich der Tabellen 3 und 4, daß für große j die $D(j)$ Werten zustreben, wie sie im Normalfall $D(j-1)$ entsprechen würden, d. h. daß ϱ einem Wert $= +1$ sich nähert.

Die Entkopplnng wird durch Zunahme der Schwingung deutlich zurückgedrängt, denn sowohl der Verlauf der Δ wie auch der D nähert sich mehr dem normalen Verlauf. Hierdurch erklärt sich auch das Anwachsen der $D(1)$ und $D(2)$ mit n, was dem üblichen Abfall der $D(j)$-Werte mit n widerspricht. Dieselbe Beobachtung konnte auch bei He_2* gemacht werden.

Tabelle 5.

j	$n=0$		$n=1$		$n=2$		$n=3$	
	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$	$D(j)$	$\Delta(j)$
0	— 7,53		— 13,74?					
		30,23		29,25?				
1	22,70		15,51		15,59		26,37	
		42,54		31,72		25,74		19,45
2	65,24		47,23		41,33		45,82	
		47,24		39,43		21,57		22,23
3	112,48		86,66		62,90		68,05	
		51,90		51,66		17,99		
4	164,38		138,32		80,89			
		53,07		51,24				
5	217,45		189,56					
		36,08?		47,34				
6	253,53?		238,91					

Die Banden $u - z$ bestehen aus je einem starken R- und einem schwachen P-Zweig. Die Entkopplung ist, wie die Tabelle 5 der $D(j)$ und $\Delta(j)$ (nach Richardson und Davidson) zeigt, ins Groteske gesteigert.

* W. Weizel und E. Pestel, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

Besonders verblüffend sind zunächst die negativen Werte von $D(0) = T(1) - T(0)$. Das heißt der Term $T(0)$ liegt energetisch höher als $T(1)$. Trotzdem ist es möglich, die Termfolge durch die Formel

$$T(j) = B\left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)^2 - \beta\left(\sqrt{j(j+1) - i^2} - \varrho\right)^4$$

darzustellen, unter Unterlegung einer völlig glatten Kurve für ϱ und $i = 0$.

Läßt man das β-Glied weg und setzt für die Abhängigkeit von ϱ von j etwa

j	0	1	2	3	4	5
ϱ . . .	0,6	1,1	1,5	1,7	1,8	1,85

so erhält man für $n = 0$:

j	0	1	2	3	4
$D(j)$ . .	— 6,9	23,6	58,4	107	160

Das heißt man erhält den beinahe richtigen Verlauf. Durch besseres Verpassen der ϱ-Werte kann man natürlich die $D(j)$ auch genau darstellen, worauf aber kein Wert gelegt werden soll. Es können aber die ϱ nicht eindeutig aus den $D(j)$ bestimmt werden. Wohl aber ist festzustellen, daß es nicht möglich ist, die $D(j)$ durch ϱ-Werte darzustellen, die unterhalb des Grenzwertes $\varrho_\infty = 1$ bleiben. Zur Deutung dieses Terms ist also die Annahme eines d-Elektrons erforderlich.

Zur Charakteristik der Terme x und z sei noch gesagt, daß x ein Π-Term sein muß, da er mit $j = 1$ beginnt, und zwar wahrscheinlich kein $p\pi$ Π-Term, da für einen solchen die Entkopplung zu stark erscheint. z dagegen dürfte ein $d\sigma\,\Sigma$-Term sein, da er mit $j = 0$ anfängt.

Die ultravioletten Banden des Wasserstoffs.

Das Bandensystem $A^{n''} - B^{n'}$ ist in seiner Rotationsstruktur von Hori (l. c.) analysiert worden. Die Aufgabe des folgenden Abschnitts ist es, den Beweis zu erbringen, daß Horis Analyse im wesentlichen richtig ist (was von Richardson bestritten wird), und einige Unstimmigkeiten auszumerzen.

Richardson und Davidson haben die Identität von B^n mit den Termen u^n des vorigen Abschnitts durch Vergleich der Schwingungs-

quanten bewiesen. Es müssen also auch die Rotationstermdifferenzen von B^3 mit denen von u^3 übereinstimmen, wenn Hori die R- und P-Zweige der Lymanbanden richtig eingeordnet hat. Aus Horis Tabellen lassen sich für B^3 die Differenzen $T(2) - T(0)$, $T(3) - T(1)$ und $T(4) - T(2)$ ermitteln. In der Tabelle 6 sind diese Differenzen aus den einzelnen Banden $A^{n''} - B^3$ den Differenzen von u gegenübergestellt.

Zieht man in Betracht, daß die Genauigkeit der Messungen im Ultraviolett gering ist, daß ferner $R(0)$ oft von $R(1)$ nicht zu trennen ist, so ist die Übereinstimmung befriedigend. Bei den Banden $A^0 - B^3$, $A^1 - B^3$ und $A^2 - B^3$ sind möglicherweise die Linien $R(1)$ falsch angegeben. Die angegebenen Differenzen sind $R(j) - P(j)$, wobei statt P_1 von Hori stets Q_1 angegeben wird. Da Hori die Linien $P(j)$ mit den Linien $Q(j)$ zusammenfallen läßt, entfällt der einzige Grund für die Annahme eines Q-Zweiges, wenn man Horis Q_1 als P_1 deutet. Die Lymanbanden bestehen also nur aus P- und R-Zweig. Dies ist auch mit der Deutung als $\Sigma - \Sigma$-Kombination verträglich, während die Q-Zweige damit unvereinbar sind. Im übrigen scheint aber die Deutung von Hori fehlerfrei zu sein.

Tabelle 6.

Endterm \ j	$T(2) - T(0)$	$T(3) - T(1)$	$T(4) - T(2)$
A^0	113	—	—
A^1	112	—	—
A^2	109	—	—
A^3	106	—	—
A^4	105	—	—
A^5	107	—	—
A^6	108	173	—
A^7	109	168	—
A^8	104	167	—
A^9	100	174	—
A^{10}	97	179	235
A^{11}	102	168	234
u_3	101	168	233

Die Richtigkeit der Horischen Deutung sowohl der Lymanbanden wie auch der $A^{n''} - C^{n'}$ (Wernerbanden) erhellt auch daraus, daß die Rotationstermdifferenzen der Endterme $A^{n''}$ in beiden Banden dieselben sind.

Für $T(j+2) - T(j)$ der Endterme erhält man folgende Zusammenstellung:

Tabelle 7.

Term	Lymanbanden			Wernerbanden		
	$T(3)-T(1)$	$T(4)-T(2)$	$T(5)-T(3)$	$T(3)-T(1)$	$T(4)-T(2)$	$T(5)-T(3)$
A^0	576	804	1036	—	—	—
A^1	551	772	983	557	764	991
A^2	523	730	937	529	—	—
A^3	491	696	—	500	692	909
A^4	474	657	832	473	656	—
A^5	444	618	775	444	620	—
A^6	416	577	—	415	585	—
A^7	387	534	675	385	533	—
A^8	355	—	—	352	—	—
A^9	325	—	563	—	—	—
A^{10}	287	—	498	—	—	—
A^{11}	248	—	—	—	—	—

Damit ist aber auch Horis Resultat, daß C ein Π-Term ist, gesichert.

Deutung der Elektronenterme.

Der Grundterm A des Wasserstoffmoleküls ist als $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ zu bezeichnen. Alle anderen Terme sollen dadurch entstehen, daß eines der beiden $1s\sigma$-Elektronen in einen anderen Zustand gebracht wird. Dabei soll für die Energie im wesentlichen die Hauptquantenzahl maßgebend sein.

Die fernen ultravioletten Banden entsprechen Hauptquantenzahlenübergängen $2 \to 1$, die sichtbaren und nahen ultravioletten, Übergängen $n \to 2$. Für $n = 2$ gibt es folgende drei Singuletterme:

$1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma$	$1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$	$1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi$
gerade	ungerade	ungerade

Der Grundterm ist ein gerader Term, d. h. l ist gerade. Es kombinieren stets gerade Terme mit ungeraden und umgekehrt. Daraus geht hervor, daß der Σ-Term $B \equiv 1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$* und der Π-Term $C \equiv 1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi$* ist, da nur diese Terme mit dem Grundterm kombinieren. Für $n = 3$ haben wir theoretisch folgende Terme:

$1s\sigma\,3s\sigma\,{}^1\Sigma$	$1s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$	$1s\sigma\,3p\pi\,{}^1\Pi$	$1s\sigma\,3d\sigma\,{}^1\Sigma$
gerade	ungerade	ungerade	gerade

$1s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi$	$1s\sigma\,3d\delta\,{}^1\Delta$
gerade	gerade

Da der Term $u \equiv B \equiv 1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$ ungerade ist, kombinieren mit ihm im Niveau 3 die geraden Terme. Der Π-Term x muß also $1s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi$

* Diese Deutung der Terme haben auch E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928, vorgeschlagen.

sein, was gut mit den starken Entkopplungserscheinungen übereinstimmt*. Der Term z kann nicht $1s\sigma\,3s\sigma\,{}^1\Sigma$ sein, da bei diesem Term kein Grund zur Entkopplung vorliegt, er ist also als $z \equiv 1s\sigma\,3d\sigma\,{}^1\Sigma$ zu identifizieren. Früher hatten wir bei z aus der Größe der Entkopplung schon auf die Existenz eines $d\sigma$-Elektrons geschlossen. Es bleiben noch die α-, β-, γ-, δ-Banden zu deuten, ferner Richardsons $2S - 3S$-Banden, die dasselbe Endniveau wie diese haben. Ihr Endterm muß die Hauptquantenzahl 2 besitzen. Aus der Größe der Schwingungsquanten kann aber geschlossen werden, daß dieser Endterm (er soll mit s bezeichnet werden) nicht mit B oder C identisch ist. Für ihn bleibt also

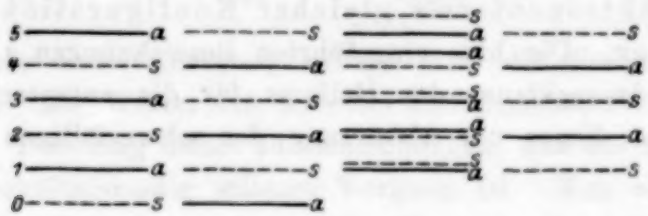


Fig. 2

$1s \equiv 1(s\sigma)^2\,\Sigma$ $\quad 2u \equiv 1s\sigma\,2p\sigma\,\Sigma$ $\quad 2p \equiv 1s\sigma\,2p\pi\,\Pi$ $\quad 3x \equiv 1s\sigma\,3d\,\Pi$
$2s \equiv 1s\sigma\,2s\sigma\,\Sigma$ $\quad 3u \equiv 1s\sigma\,3p\sigma\,\Sigma$ $\quad 3p \equiv 1s\sigma\,3p\pi\,\Pi$
$3z \equiv 1s\sigma\,3d\sigma\,\Sigma$ $\quad 4p \equiv 1s\sigma\,4p\pi\,\Pi$
$5p \equiv 1s\sigma\,5p\pi\,\Pi$
$6p \equiv 1s\sigma\,6p\pi\,\Pi$

nur die Deutungsmöglichkeit $s \equiv 1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma$ übrig. Für die Anfangsterme (mit np bezeichnet) bestehen nun noch die Möglichkeiten der Deutung als $1s\sigma\,np\sigma\,{}^1\Sigma$ und $1s\sigma\,np\pi\,{}^1\Pi$. Da aber bei den α-, β- ...-Banden Q-Zweige beobachtet sind, diese aber bei einer $\Sigma - \Sigma$-Kombination fehlen, sind die Anfangsterme $1s\sigma\,np\pi\,{}^1\Pi$-Terme**. Wir gewinnen noch das wertvolle Resultat, daß der Anfangsterm C der Wernerbanden in die Reihe der Anfangsterme np der α-, β-, γ-...-Banden gehört, mit der Hauptquantenzahl 2.

Mit dem Niveau $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma \equiv 2s$ kombiniert aber noch ein Σ-Niveau, nämlich Richardsons $3S$ (siehe oben). Dies kann nur $3u$

---

* Anm. bei der Korrektur. $1s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi$ muß als Π-Term noch eine 2. Folge von Rotationstermen besitzen, die mit u in P- und R-Zweig kombiniert. Hier muß $\varrho < 0$ sein, und die starken und schwachen Niveaus müssen umgekehrt wie bei x angeordnet sein. In Analogie zum Heliumbandenspektrum ist diese Folge mit y zu bezeichnen. Die Banden $2u - 3y$ scheinen von O. W. Richardson und P. M. Davidson in einer neuen Arbeit, Proc. Roy. Soc. **123**, 466, 1929 aufgefunden worden zu sein. Es ist dies das System „P strong, R weak".

** Sollten die α-, β-, γ-Banden dem Triplettsystem angehören, so sind die Anfangsterme $1s\sigma\,.\,np\pi\,{}^3\Pi$-Terme (siehe Anm. **** S. 487).

sein. Hiergegen kann nicht eingewendet werden, daß die ersten Schwingungsquanten und die B-Werte von $2u$ viel kleiner als die von $3u$ sind, obwohl gewöhnlich mit wachsender Hauptquantenzahl B und das Schwingungsquant sinkt. Im Gegenteil, gerade dies ist durch die vorliegende Deutung gefordert. In einem späteren Abschnitt wird diese Frage nochmals aufgegriffen werden.

Hiernach sind alle bekannten Terme gedeutet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Aufeinanderfolge der starken (a-) und schwachen (s-) Niveaus mit der Deutung der Elektronenterme übereinstimmt (s. Fig. 2).

Die Elektronenterme gleicher Konfiguration zeigen dieselben Bilder. Die hier eingeführten Bezeichnungen s, p, x, z und u sind im Bandenspektrum des Heliums für die entsprechenden Terme eingeführt und dienen zur Abkürzung der schwerfälligen vollständigen Termsymbole.

Die numerischen Werte der Elektronenterme*.

Für die Terme $3p$, $4p$, $5p$, $6p$ konnte Richardson die Gültigkeit der Rydberg-Ritzschen Formel zeigen und mit ihrer Hilfe die Werte der Terme berechnen. Gleichzeitig erlaubt die Formel den Wert von $2p$ zu extrapolieren. Da der Zahlwert der Differenzen $2s - np$ die Lage der Banden angibt, war auch $2s$ bekannt.

Die Deutung der Terme erlaubt nun einen Schritt weiter zu gehen. Zunächst gewinnen wir den Term $2C = 2p$. Da wir aber die Differenz $1A - 2C \equiv 1s - 2p$ kennen, können wir auch den Grundterm $1s$ berechnen. Aus der Differenz $1s - 2u \equiv A - B$ ergibt sich der Termwert $B \equiv 2u$. Schließlich ermitteln wir hieraus mit Hilfe der $2u - 3x$- und $2u - 3z$-Kombinationen die Termwerte $3x$ und $3z$. $3u$ erhalten wir aus der Differenz $2s - 3u$.

Alle Terme sind in der folgenden Tabelle angeführt, nebst ihren effektiven Quantenzahlen und dem Termwert in Volt.

Die Ionisierungsspannung des H_2 beträgt also 15,75 Volt. Experimentell hat man Werte um 15,9 Volt gemessen. Die kleine Differenz rührt offenbar daher, daß beim Elektronenstoß das Ion gleichzeitig zu Schwingungen angeregt wird. Der genauere Wert ist der spektro-

* Dieser Abschnitt hängt wesentlich von der Zugehörigkeit der a-, β-, γ-Banden zum Singulettsystem ab (siehe Anm. **** S. 487).

Tabelle 8.

Term	Termwert	Volt	$n_{eff.}$	Vollständiges Symbol
$1s$	128 525	15,75	0,9241	$(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma$
$2s$	29 340	3,61	1,9344	$1s\sigma\,2s\sigma\,{}^1\Sigma$
$2u$	37 371	4,60	1,7163	$1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$
$3u$	13 742	1,69	2,8262	$1s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$
$2p$	29 503	3,64	1,9290	$1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi$
$3p$	12 719	1,56	2,9375	$1s\sigma\,3p\pi\,{}^1\Pi$
$4p$	7 067	0,87	3,9406	$1s\sigma\,4p\pi\,{}^1\Pi$
$5p$	4 493	0,55	4,9420	$1s\sigma\,5p\pi\,{}^1\Pi$
$6p$	3 107	0,38	5,9425	$1s\sigma\,6p\pi\,{}^1\Pi$
$3x$	15 541	1,91	2,6574	$1s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi$
$3z$	15 771	1,93	2,6381	$1s\sigma\,3d\sigma\,{}^1\Sigma$

skopische. Als erste Anregung erhält man die Frequenz $A^0 - B^0 = 11{,}10$ Volt. Die Werte, die man bei Elektronenstoßversuchen mißt, liegen höher. Dies mag damit zusammenhängen, daß die Anregung von $A \rightarrow B$ ein verhältnismäßig seltener Vorgang ist. Man erhält ja auch vorzugsweise im Emissionsspektrum die Wernerbanden, denen eine Anregung von 12,05 entspricht. Dieser Wert stimmt besser, die gemessenen sind etwas niedriger. Es muß noch berücksichtigt werden, daß im Elektronenstoßversuch Übergänge zum Triplettsystem mitgemessen werden, die optisch gar nicht vorkommen, und die sich auch in Ermangelung von Daten über das Triplettsystem nicht ermitteln lassen.

Zuordnung der Molekülterme zu den Termen von He und H + H.

Über die Zuordnung der H_2-Terme zu den H + H-Termen liegt nur sehr spärliches experimentelles Material vor. Selbstverständlich muß

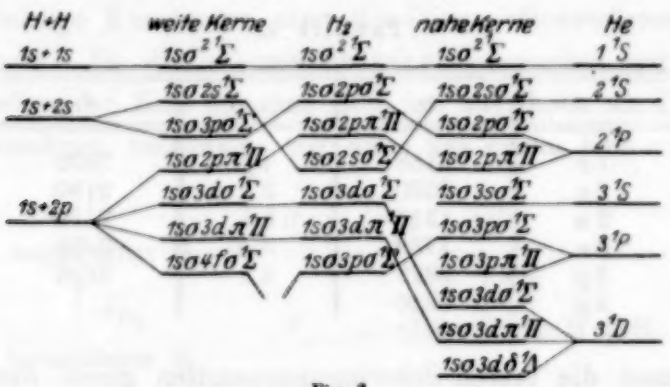


Fig. 3.

der Grundterm $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma$ bei der Trennung der Atome in 2 Atome im Grundzustand $1s$ übergehen. Von den Termen $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma$ und

$1s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi$ ist bekannt, daß sie in ein Atom im Grundzustand und ein Atom in einer zweiquantigen Bahn übergehen. Wir bekommen also wahrscheinlich vorstehendes Bild (Fig. 3).

Schwingungsquanten und Dissoziation.

Betrachtet man die Schwingung als harmonisch, d. h. schreibt man für die potentielle Energie der Kerne in Abhängigkeit vom Abstand eine Funktion $a x^2$ vor, so ist die Grundfrequenz des Oszillators bekanntlich $\nu_0 = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{a}{2m}}$, wenn m die Masse eines Kernes bedeutet. Die Kraft mit der die Atome bei einer Verschiebung Eins aus der Gleichgewichtslage zusammengehalten werden, ist $2a$. a ist also ein Relativmaß der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte bei beginnender Trennung der Kerne. $a = \frac{2\pi^2 h^2 \nu_0^2}{m}$. a bestimmt in der Gleichgewichtslage die Krümmung der Potentialkurve in Abhängigkeit vom Abstand. Die a-Werte und damit die ersten Schwingungsquanten sind ein Maß für die Deformierbarkeit des Moleküls. In diesem Sinne sollen große Werte des ersten Schwingungsquants als Zeichen großer Bindungsfestigkeit angesehen werden.

Die so definierte Bindungsfestigkeit steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Bindungsenergie. Vielmehr kommt es für diese sehr wesentlich auf die höheren Schwingungsquanten mit an.

Wir betrachten zuerst den Zusammenhang zwischen Elektronenkonfiguration und erstem Schwingungsquant.

Tabelle 9.

	ν_1		ν_1
$1s$	4158	$4p$	2209
$2s$	2520	$5p$	2190
$2u$	1318	$6p$	2172
$3u$	1789	$3x$	2088
$2p$	2323	$3z$	2226
$3p$	2240		

Trägt man die ersten Schwingungsquanten gegen die Termgrößen auf, so erhält man das Bild der Fig. 4. Die Kurven zeigen ganz den Verlauf, der erwartet werden muß. Mit wachsender Anregung nähern sich alle ersten Schwingungsquanten einem Grenzwert, dem ersten

Schwingungsquant des H_2^+-Ions. Hierdurch erklärt sich auch, daß das Schwingungsquant von $3u$ viel größer als das von $2u$ ist, ebenso wie sich der große Unterschied der Quanten von $1s$ und $2s$ erklärt.

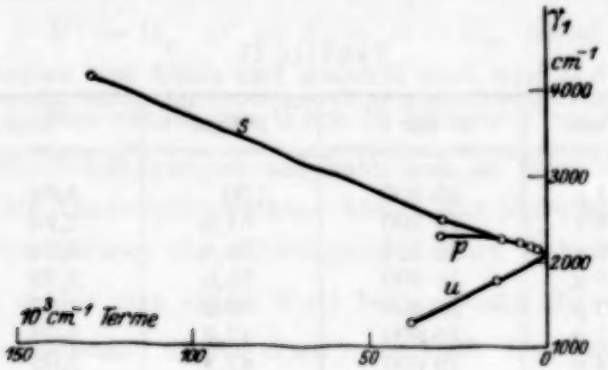


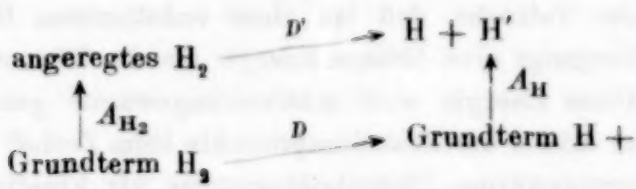
Fig. 4.

Ein ganz analoges Bild muß sich natürlich auch für alle anderen Konstanten des Moleküls ergeben. Es sei hier noch das Beispiel der B-Werte für $n = 0$ und der Kernabstände angeführt.

Tabelle 10.

	$B(0)$	$r_0 \cdot 10^8$		$B(0)$	$r_0 \cdot 10^8$
$1s$	57,8	0,75	$4p$	29,3	1,065
$2s$	33,3	0,9980	$5p$	—	—
$2u$	19,4	1,28	$6p$	—	—
$3u$	23,5	1,190	$3x$	etwa 27	etwa 1,09
$2p$	29,4	1,06	$3z$	„ 27	„ 1,09
$3p$	29,7	1,059			

Sehr wichtige Konstanten sind die Dissoziationswärmen* der einzelnen Zustände. Da die höheren Schwingungsquanten nur in wenigen Fällen in genügender Zahl bekannt sind, um aus ihnen die Dissoziationswärme zu berechnen, bestimmen wir diese aus einem Kreisprozeß



$$D' = D + A_H - A_{H_2}.$$

* Siehe Anm. **** S. 487.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit der Zuordnung erhält man folgende Werte. Für die Dissoziationswärme des Grundzustands wurde der Wert 35 200 cm^{-1} gesetzt.

Tabelle 11.

Term	D' cm^{-1}	D' kgcal	D' Volt
$1s$	35 200	100	4,34
$2s$	18 200	51,6	2,24
$2u$	26 307	74,6	3,24
$3u$	18 900	55,6	2,33
$2p$	18 400	52,2	2,27
$3p$	16 900	47,9	2,08
$4p$	16 600	47,1	2,05
$5p$	16 400	46,5	2,02
$6p$	16 400	46,5	2,02
$3x$	4 500	12,8	0,55
$3z$	4 700	12,8	0,55

Die Werte der Dissoziationswärme von $3x$ und $3z$ sind kleiner als die Summe der bisher gemessenen Schwingungsquanten. $\sum_1^3 \nu$ ist für $3x = 5809$ und für $3z = 6021\,cm^{-1}$. Dies scheint die Zuordnung der Terme $3x$ und $3z$ zu einem normalen und einem angeregten H-Atom in zweiquantiger Bahn (Fig. 3) zu verbieten.

Es erscheint aber noch eine andere Lösung des Widerspruchs denkbar, die hier nur angedeutet werden soll. Bei der Berechnung der Dissoziationswärme aus den Schwingungsquanten ist vorausgesetzt, daß die Atome bei der Dissoziation keine kinetische Energie mitbekommen, sondern daß die Schwingungsenergie bei der Dissoziation eben zur Trennung der Atome ausreicht. In der chemischen Kinetik ist es aber eine wohlbekannte Tatsache, daß bei einer endothermen Reaktion zur Einleitung des Vorgangs eine höhere Energie als die Wärmetönung aufzuwenden ist. Diese Energie wird Aktivierungswärme genannt. Nach erfolgter Reaktion führen die Reaktionsprodukte beim Zerfall die Energiedifferenz Aktivierungswärme–Dissoziationswärme als kinetische Energie mit sich. Es erscheint denkbar, daß die aus den Schwingungsquanten extrapolierte Energiegröße der Aktivierungswärme, und nicht der Dissoziationswärme entspricht.

Das H_2^+-Ion.

Mit Hilfe der Eigenschaften der Elektronenterme von H_2 lassen sich einige Schlüsse auf die Eigenschaften von H_2^+ ziehen.

1. Die Dissoziationswärme von H_2^+ ergibt sich aus dem Kreisprozeß $H_2 \rightarrow H_2^+ \rightarrow H + H^+ \rightarrow H_2$. $D^+ = J_A + D - J_m$, wobei J_A bzw. J_m die Ionisierungsarbeiten von Atom und Molekül sind, und D die Dissoziationswärme von H_2. Man erhält den Wert $16\,400\,\mathrm{cm}^{-1} = 46{,}5\,\mathrm{kcal/mol}$.

2. Das erste Schwingungsquant kann man zu etwa $2100\,\mathrm{cm}^{-1}$ extrapolieren. Da die Dissoziationswärme klein, das Schwingungsquant aber ziemlich groß ist, müssen die Schwingungen stark unharmonisch sein.

3. Für B erhält man einen Wert bei ungefähr $29\,\mathrm{cm}^{-1}$.

4. Der Kernabstand dürfte etwa $r = 1{,}06 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}$ sein.

Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einem zweidimensionalen Kristallgitter.

Von **W. Linnik** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1929.)

Die Beugung an zweidimensionalen Gittern von Glimmer, Gips, Steinsalz und Kalkspat ist beobachtet worden. Dies wurde durch Zerspaltung der Kristalle ermöglicht.

Beinahe in allen Fällen geschieht die Beugung von Röntgenstrahlen an einem Raumgitter. Von einem zweidimensionalen Kristallgitter ist es unter gewöhnlichen Bedingungen nicht möglich, Beugung zu erhalten, da die Röntgenstrahlen ins Innere des Kristalls eindringen und man das Beugungsbild von vielen monomolekularen Schichten erhält. Jede Schicht liefert Wellenzüge, die denen von allen anderen Schichten kohärent sind.

Man könnte versuchen, die Beugung an einem zweidimensionalen Gitter zu erhalten, indem man eine sehr dünne Kristallplatte, z. B. ein Glimmerblättchen untersucht. Doch ist dabei die von den Atomen einer solchen Platte zerstreute Energie so gering, daß die Aufnahme des Beugungsbildes bei normaler Intensität der Röntgenstrahlen außergewöhnlich große Expositionszeiten erfordert.

Viel einfacher gestaltet es sich beim Elektronenbündel, da die Elektronen schon von dünnen Schichten absorbiert werden.

Ein solches Experiment hat Kikuchi* angestellt und die Beugung von Elektronen an einem ebenen Gitter des Glimmers erhalten.

Die Verteilung der Spektren ist in diesem Falle sehr symmetrisch und erlaubt mittels sehr einfacher Überlegungen die Gitterkonstante zu berechnen.

Es ist aber auch möglich, dieselbe Erscheinung mit Röntgenstrahlen zu erhalten.

Man denke sich eine Reihe dünner Kristallplatten so zusammengelegt, daß die Gittergeraden der Moleküle in allen Schichten dieselbe Richtung haben, die Entfernung zwischen den Schichten aber ungeordnet verschieden ist. Dann liefert jede Kristallplatte ein Beugungsbild von

---

* S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. 5, 83, 1927.

einem ebenen Gitter. Die Orte der dem ebenen Gitter entsprechenden Interferenzmaxima von verschiedenen Platten fallen zusammen, wenn die Gesamtdicke aller Platten nicht zu groß ist. Die Rauminterferenzerscheinung ist aber wegen der verschiedenen Entfernungen zwischen den Platten sehr gering. Auf diese Weise kann die Beugungserscheinung von einem ebenen Gitter mit Röntgenstrahlen erhalten werden.

Der günstigste Stoff für diesen Versuch ist natürlich der Glimmer. Er muß nur in eine große Zahl von Blättchen zerspalten werden, ohne deren Drehung gegeneinander.

Infolge der vom Glimmer absorbierten Gase gelingt eine solche Zerspaltung leicht bei Erwärmung des Glimmers bis zur Rotglut. Ein so erwärmtes Glimmerblättchen wird undurchsichtig.

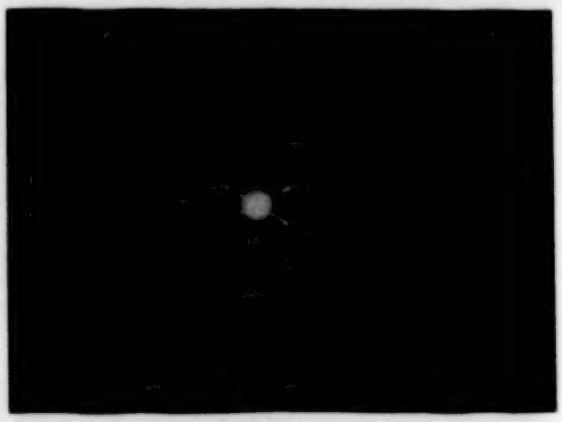


Fig. 1.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde folgender Versuch angestellt. Ein von einer Kupferantikathode einer Haddingröhre ausgehendes Strahlenbündel wurde durch zwei Blenden mit kleinen runden Öffnungen geschickt und fiel auf einen auf die soeben erwähnte Weise behandelten Teil eines Glimmerblättchens (Muscovit). Hinter dem Glimmerblättchen befand sich eine photographische Platte, die 15 Minuten bis zu einer Stunde exponiert wurde. Eine so erhaltene Aufnahme ist in Fig. 1 wiedergegeben. Wird das Strahlenbündel durch den übrigen, nicht zerspalteten, durchsichtigen Teil des Glimmerblättchens geschickt, so erhält man das gewöhnliche Interferenzbild von Laue (Fig. 2). Hier tritt der Unterschied zwischen den beiden Bildern in Erscheinung. Im ersten Falle erhält man das charakteristische Bild der Beugung an runden Blenden, welche an den Spitzen von gleichseitigen Dreiecken angeordnet sind. Die in der Fig. 1 vorhandenen Doppelpünkte entsprechen verschiedenen Ordnungen der K_α- und

K_β-Linien des Kupfers, die radial auslaufenden Streifen entstammen offenbar dem kontinuierlichem Spektrum.

Betrachten wir quantitativ die Interferenzerscheinung, welche ein ebenes Glimmergitter liefert: Nach den Angaben von Mauguin* besteht das Gitter aus gleichseitigen Dreiecken mit der Kante 5,17 Å.

Ein solches System von Punkten ist äquivalent:

1. drei Gittern, deren Striche parallel den Dreieckkanten sind. Die Gitterkonstante ist 4,48 Å;

2. drei Gittern mit der Gitterkonstante 2,59 Å, deren Striche einen Winkel von 30° mit den erstgenannten bilden. Die einzelnen Moleküle sind in den Gittergeraden voneinander weiter entfernt, als bei den vorherigen;

3. einer Reihe von Gittersystemen, deren Striche verschiedene Winkel mit den Strichen der beiden ersten Systeme bilden.

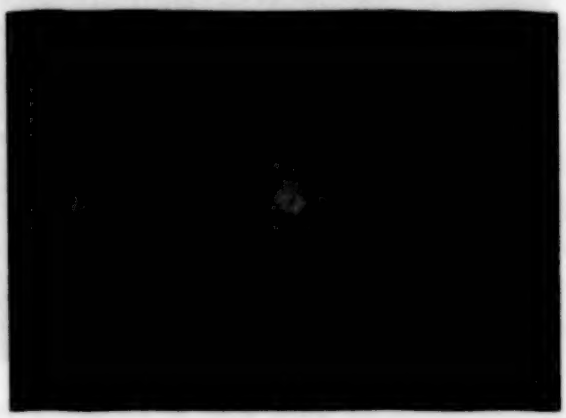


Fig. 2.

Jedes dieser Gittersysteme liefert eine Reihe von Spektren verschiedener Ordnung, die miteinander Winkel, gleich denen zwischen den Gittern, bilden. So entsteht die in Fig. 1 deutlich sichtbare Form eines Sternes. Der lineare Abstand r einer Spektrallinie von dem Zentralfleck in der Aufnahme hängt mit der Konstanten a des betreffenden Gitters folgendermaßen zusammen:

$$\sin\varphi = \frac{n\lambda}{a};\ r = l\,\mathrm{tg}\,\varphi; \qquad (1)$$

hier ist φ der Ablenkungswinkel der Strahlen, λ die betreffende Wellenlänge, n die Ordnung des Spektrums und l der Abstand der Platte vom Kristall.

* Ch. Mauguin, C. R. 185, 288, 1927.

Die aus den Messungen verschiedener Spektrallinien in verschiedenen Ordnungen berechneten Werte für die Kante des gleichschenkligen Dreiecks des ebenen Kristallgitters von Glimmer liefern im Mittel 5,2 Å.

Die Ergebnisse sind in voller Übereinstimmung mit denen von Mauguin. Eine der soeben beschriebenen analoge Erscheinung wäre auch in reflektiertem Licht zu erwarten. Doch kann man voraussehen, daß die Spektralflecke wegen der Unebenheiten des der Erwärmung unterzogenen Glimmerblättchens im reflektierten Licht viel verwaschener als im durchgehenden sein müssen. Die Ursache dafür liegt im folgenden:

Ist α der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Normalen zum ebenen Gitter, und φ der Winkel zwischen dem einfallenden und

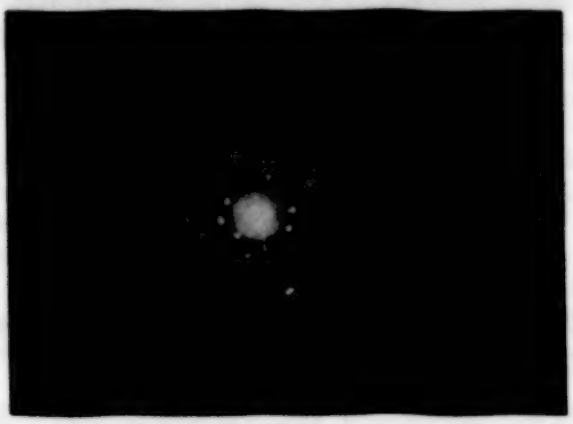


Fig. 3.

dem abgelenkten Strahl, so ist die Abhängigkeit zwischen den beiden bei nicht großen α für durchgehendes Licht durch die Gleichung

$$\sin\varphi = \frac{n\lambda}{a} + \alpha(1 - \cos\varphi) \tag{2}$$

gegeben.

Für reflektiertes Licht gilt aber

$$\sin\varphi = \frac{n\lambda}{a} + \alpha(1 + \cos\varphi). \tag{3}$$

Hieraus ist zu ersehen, daß die durch eine zufällige Neigung eines Teiles des Gitters, hervorgerufene Änderung des Winkels im zweiten Falle einigemal größer ist als im ersten.

Das Experiment bestätigt diese Überlegungen. Auf dem Film eines Debye-Scherrerschen Spektrographen, in dessen Mitte sich normal zum einfallenden Strahlenbündel ein Glimmerblättchen befindet, erhält man im durchgehenden Licht scharfe Spektralflecke, im reflektierten aber äußerst verwaschene und schwer identifizierbare.

Die Methode des zweidimensionalen Gitters kann offenbar auch zur Untersuchung anderer Kristalle benutzt werden.

Aufnahmen, die mit dünnen, durch Stoß in dünne Schichten zerspaltenen Platten aus Gips (Fig. 3), Steinsalz (Fig. 4) und Kalkspat gemacht sind, erlauben, die Anordnung der Moleküle in diesen Kristallen zu bestimmen. Beim Steinsalz ist das Interferenzbild weniger deutlich, da die Zerspaltung wegen der kubischen und nicht plattenförmigen Gestalt der Kristalle

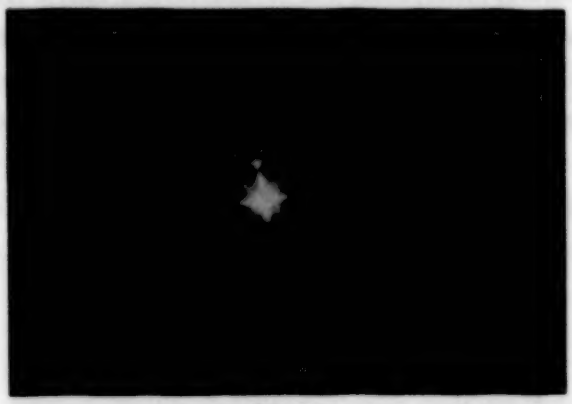


Fig. 4.

weniger regelmäßig gelingt. Doch ist es möglich, daß andere Methoden der Zerspaltung Besseres liefern können.

Aus Gleichung (2) folgt auch, daß es zur Untersuchung der sich schlecht spaltenden Kristalle vorteilhafter ist, härtere Röntgenstrahlen zu benutzen. Der Winkel φ ist dann kleiner und die durch Drehung des Kristalls bedingte Entstellung des Spektrums wird bei denselben linearen Abmessungen der Aufnahme annähernd proportional zu φ verkleinert.

Gegenwärtig werden Versuche ausgestellt, um eine möglichst rationelle Methode für die Zerspaltung der Kristalle auszuarbeiten.

Außerdem wurde die maximale Schichtdicke bestimmt, bei welcher der zweidimensionale Effekt noch zu beobachten ist.

Leningrad, Optisches Institut.

Entwicklung der Grundlagen einer strengen Theorie für die Diffusion von Elektronen durch Gase.

Von **Hans Bartels** in Danzig.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1929.)

Es wird eine formal exakte Behandlung der Diffusion langsamer Elektronen durch Edelgase gegeben. Ausgangspunkt ist dabei die in § 1 entwickelte weitgehende Analogie zwischen der Elektronendiffusion einerseits und optischen Streuungsvorgängen andererseits. Die strenge Theorie führt, wie in § 2 gezeigt wird, im Gegensatz zu der Hertzschen Theorie auf Integralgleichungen. In § 3 wird ein spezieller Fall — die Diffusion von Elektronen durch eine unendlich ausgedehnte Gasschicht endlicher Dicke — im einzelnen durchgeführt. Dieser Fall ist dem von Schwarzschild behandelten Problem der Lichtstreuung in Atmosphärenschichten endlicher Dicke völlig analog und führt somit auch auf die Schwarzschildsche Integralgleichung. Die Lösung dieses speziellen Problems wird in § 4 mit den Resultaten der Hertzschen Theorie verglichen. Dabei zeigt sich, daß sich die Hertzsche Lösung des Problems unter Zuhilfenahme geeigneter Randbedingungen zu einer sehr weitgehenden Näherungslösung ausbauen läßt. Die Entwicklungen beschränken sich zunächst auf die Voraussetzung, daß alle Stöße elastisch verlaufen und daß im Diffusionsraum kein Feld herrscht. Doch läßt sich die hier gegebene Theorie ohne prinzipielle Schwierigkeiten auf Diffusionsvorgänge erweitern, bei denen die Existenz eines Feldes zugelassen ist und bei denen unelastische Stöße eine wesentliche Rolle spielen. Die Erweiterung der Theorie in diesem Sinne soll einer demnächst erscheinenden Mitteilung vorbehalten bleiben.

Einleitung. Die Bewegung von Elektronen in einem völlig evakuierten Raum ist in relativ einfacher Weise durch die Gesetze der Mechanik bestimmt. Bringt man aber jetzt in den Raum ein Gas herein, so wird der Vorgang durch die Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Gasatomen sehr wesentlich kompliziert. Die Bewegung der Elektronen ähnelt dann, wie zuerst Hertz* in einer grundlegenden Arbeit gezeigt hat, der Diffusion eines Gases durch ein anderes Gas. Man spricht deshalb auch mit Hertz von einer Diffusion der Elektronen durch das den Raum erfüllende Gas. Die Beherrschung derartiger Diffusionsvorgänge ist für die Messung vieler wichtiger Größen — z. B. für die Messung von Anregungsspannungen, Ionisierungsspannungen, Ausbeutefunktionen, Wirkungsquerschnitten usw. — von grundlegender Bedeutung. Es soll deshalb versucht werden, eine möglichst umfassende Theorie dieser Diffusionsvorgänge aufzustellen, d. h. eine Theorie, bei der sowohl die Existenz eines Feldes im Diffusionsraum als auch die Möglichkeit unelastischer Zusammenstöße zugelassen wird. Das letztere ist schon deshalb zu fordern, weil

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

fast alle obengenannten Größen erst bei Diffusionsvorgängen zur Auswirkung kommen, bei denen unelastische Zusammenstöße eine wesentliche Rolle spielen.

Für einen speziellen Fall, nämlich unter der einschränkenden Voraussetzung, daß alle Zusammenstöße elastisch verlaufen, hat schon Hertz in der obengenannten Arbeit eine Theorie der Elektronendiffusion entwickelt. Es liegt nahe, eine Behandlung des allgemeinen Falles auf die Ergebnisse der Hertzschen Theorie aufzubauen. Doch stehen einem derartigen Verfahren erhebliche Bedenken entgegen: Erstens gehen in die Ansätze der Hertzschen Theorie und in die Ableitung der Endformeln Vernachlässigungen formaler Natur ein, die die Gültigkeitsgrenzen der Hertzschen Theorie nicht ohne weiteres erkennen lassen und deren Auswirkungen in einer verallgemeinerten Theorie sich gar nicht übersehen ließen. Zweitens aber gestattet der von Hertz entwickelte Formalismus keine einfache Darstellung der Richtungsverteilung, und gerade die Untersuchung der Richtungsverteilung ist für manche Fragen von wesentlicher Bedeutung.

Wir müssen deshalb, um eine sichere Grundlage für eine umfassende Theorie der Elektronendiffusion zu gewinnen, zunächst eine strenge Theorie für den von Hertz behandelten Spezialfall geben. Diese Aufgabe soll in der vorliegenden Arbeit erledigt werden. Wir wollen jedoch, um vorläufig alle vermeidbaren Komplikationen auszuschalten, nicht nur die Voraussetzung machen, daß alle Zusammenstöße elastisch verlaufen, sondern außerdem die Annahme machen, daß der Diffusionsraum feldfrei ist, im Gegensatz zu Hertz, der die Existenz eines Feldes in Rechnung zieht. Dafür soll dann aber die Problemstellung in anderer Richtung über die Hertzsche Formulierung hinausgreifen: Es soll auch die Richtungsverteilung der Elektronen in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden.

Die strenge Behandlung des vorstehend formulierten Spezialfalles läßt sich in sehr einfacher und übersichtlicher Weise zu einer ganz allgemeinen, strengen Theorie der Elektronendiffusion ausbauen, ohne daß dem irgendwelche prinzipielle Bedenken entgegenstehen. Doch soll diese Erweiterung der Theorie einer demnächst erscheinenden Mitteilung vorbehalten bleiben.

§ 1. Die Analogie zwischen Elektronendiffusion und Strahlungsstreuung. Der physikalische Vorgang, der der Theorie der Elektronendiffusion im feldfreien Raum bei Ausschaltung von unelastischen Stößen zugrunde liegt, soll sich folgendermaßen beschreiben lassen:

Ein beliebig gestalteter, mit Gas gefüllter Raum sei nach allen Seiten hin von leitenden Flächen umgrenzt. Durch diese Begrenzungsflächen treten Elektronen bestimmter Geschwindigkeit v in den Raum ein und stoßen dort mit den Atomen der Gasfüllung zusammen. Bei jedem dieser Zusammenstöße wird das Elektron ohne Energieverlust am Atom reflektiert*. Bei der Reflexion der Elektronen am Atom soll keine Reflexionsrichtung vor der anderen bevorzugt werden. Es sollen ferner alle Elektronen, die aus dem Diffusionsraum kommend auf die Begrenzungsfläche auftreffen, in dieser absorbiert werden**.

Auf Grund dieser Beschreibung des Diffusionsvorganges stellen wir uns folgendes Problem:

Gegeben sei für jeden Punkt der Begrenzungsfläche die Zahl und die Richtungsverteilung der pro Zeiteinheit und Oberflächeneinheit in den Raum eintretenden Elektronen, so wie deren Geschwindigkeit. Gesucht wird für jeden Punkt der Begrenzungsfläche Zahl und Richtungsverteilung derjenigen Elektronen, die aus dem Diffusionsraum kommend pro Zeiteinheit und Oberflächeneinheit auf die Begrenzungsfläche auftreffen. Gesucht wird ferner die Verteilung der Elektronendichte, die sich infolge des Diffusionsvorganges im Diffusionsraum einstellt.

Wir wollen uns jetzt die Behandlung dieses Problems dadurch erleichtern, daß wir zur Darstellung des physikalischen Geschehens im Diffusionsraum einen Formalismus entwickeln, der sich diesen Vorgängen besonders gut anpaßt. Dieser Formalismus erwächst aus einer weitgehenden Analogie unseres Diffusionsvorganges mit einem bestimmten Strahlungsvorgang. Um diese Analogie aufzuzeigen, beschreiben wir zunächst diesen Strahlungsvorgang:

Ein beliebig gestalteter, nach allen Seiten abgeschlossener Raum sei erfüllt von einem optisch trüben isotropen Medium mit räumlich konstantem Brechungsindex. Die Begrenzungsflächen des Raumes sollen Licht bestimmter Frequenz emittieren, das beim Durchgang durch das trübe Medium gleichmäßig nach allen Seiten gestreut wird. Die Begrenzungsflächen sollen schwarz sein, d. h. alles Licht, das aus dem Raume kommend auf die Begrenzungsflächen auftrifft, soll dort absorbiert werden.

---

* Diese Annahme ist natürlich auch bei „elastischen" Stößen nicht streng erfüllt und gibt eine gute Annäherung nur bei nicht zu kleinen Elektronengeschwindigkeiten und nicht zu großen Gasdrucken.

** Man kann stets durch entsprechende experimentelle Anordnungen dafür sorgen, daß die Reflexion der Elektronen an den Begrenzungsflächen des Diffusionsraumes sehr klein wird.

Der Vergleich zwischen dem elektrischen und dem optischen Vorgang führt zu folgendem Ergebnis:

In beiden Fällen handelt es sich um den Transport einer bestimmten Größe. In dem einen Falle sind es die Elektronen, in dem anderen Falle Strahlungsenergien, die transportiert werden. Aber in beiden Fällen hat der Transport die gleichen charakteristischen Eigenschaften. Sie lassen sich folgendermaßen präzisieren:

1. Der Transport erfolgt in jedem Punkt des Raumes in allen Richtungen gleichzeitig, ohne daß zwischen den einzelnen Richtungen irgend eine durch das Wesen des Transportvorganges gegebene Abhängigkeit besteht.

2. Der Transport erfolgt mit einer wohldefinierten, über den ganzen Raum konstanten Geschwindigkeit.

3. Die Menge, die innerhalb eines Richtungskegels $d\omega$ durch das Flächenelement einer Schicht von der Dicke dl senkrecht hindurchtransportiert wird, wird auf dem Wege durch die Schicht um einen Bruchteil geschwächt, der proportional zur Schichtdicke ist.

Diese Analogie zwischen den Transportvorgängen im Elektronendiffusionsfeld einerseits und im Strahlungsfeld andererseits legt es nahe, zur Beschreibung beider Vorgänge den gleichen Formalismus zu benutzen. Die Definition der Größen, mit deren Hilfe man den Transportvorgang im Strahlungsfeld beschreibt, gewinnt man bekanntlich in folgender Weise:

Man definiert zunächst die Intensität J_s* des ein Flächenelement df durchsetzenden Lichtbündels als die Menge der Strahlungsenergie, die pro Zeiteinheit in bestimmter Richtung innerhalb eines Raumwinkels $d\omega$ durch das Flächenelement df hindurchtransportiert wird. J_s ist proportional zu $d\omega \,.\, df \,.\, \cos\varepsilon$, wo ε der spitze Winkel zwischen der Normalen und der Strahlrichtung ist. Der Proportionalitätsfaktor k_s hängt vom Ort des Flächenelements und von der Strahlrichtung im Raum ab. Er wird definiert als die spezifische Intensität des Strahlenfeldes am Ort des Flächenelements für die betreffende Richtung. Es ist somit

$$J_s = k_s \,.\, df \,.\, d\omega \,.\, \cos\varepsilon.$$

* Die einander im Strahlungs- und Diffusionsfeld entsprechenden Größen werden durch Indizes s und e unterschieden, um die Einführung neuer Buchstaben zu vermeiden. Nur dort, wo für die gleiche Größe sowohl im optischen wie im elektrischen Problem eine bestimmte Bezeichnung gebräuchlich ist, wurde sie belassen.

Es wird ferner definiert die Strahlungsdichte u als Strahlungsenergie pro Raumeinheit. Zwischen u, k_s und der Lichtgeschwindigkeit q besteht an jedem Punkte des Strahlungsraumes die Beziehung

$$u = \frac{1}{q} \int k_s d\omega^*.$$

Eine weitere Definition wird durch das Streuungsgesetz geliefert: Ein Lichtbündel von der Intensität J_s verliert beim Durchgang durch eine Schicht von der Dicke dl infolge der Streuung den Intensitätsbetrag

$$dJ_s = -\beta \cdot J_s \cdot dl.$$

Der Proportionalitätsfaktor β wird als Streukoeffizient definiert. Schließlich führen wir noch die sogenannte Streufunktion S_s ein, indem wir die aus dem Volumenelement $d\tau$ pro Zeiteinheit in den Elementarkegel $d\omega$ gestreute Energie mit $S_s d\tau d\omega$ bezeichnen. S_s ist, weil gleichmäßige Streuung vorausgesetzt wird, eine Funktion des Ortes allein. Es ist

$$4\pi S_s = \beta \cdot \int k_s d\omega^*.$$

Daraus folgt

$$4\pi S_s = \beta \cdot u \cdot q.$$

Um dieses einem Strahlungsfeld zugeordnete System von Definitionen und Beziehungen auf die Vorgänge in einem Elektronendiffusionsfeld zu übertragen, gehen wir aus von zwei Feststellungen:

1. Den Definitionen der optischen Größen und den Beziehungen zwischen ihnen liegen ausschließlich die Eigenschaften des Strahlungsfeldes zugrunde, die oben als Transporteigenschaften zusammengestellt sind.

2. Die Transportvorgänge im Strahlungsfeld unterscheiden sich von den Transportvorgängen im Elektronendiffusionsfeld lediglich durch die Benennung der transportierten Größe und durch die absolute Größe der Geschwindigkeit sowie der Proportionalitätskonstanten im Schwächungsgesetz.

Man kann deshalb das System von Größen, das die Transportvorgänge im Strahlungsfeld beschreibt, sofort überführen in ein entsprechendes System von Größen zur Beschreibung der Vorgänge in einem Elektronendiffusionsfeld, indem man in den Definitionen der Strahlungsgrößen den Begriff „Menge der transportierten Strahlungsenergie“ ersetzt durch den Begriff „Zahl der transportierten Elektronen“ und indem man für die Lichtgeschwindigkeit q die Elektronengeschwindigkeit v, für den Streukoeffi-

* Die Integrale sind über die Einheitskugel zu erstrecken.

zienten β den Wirkungsquerschnitt σ* einsetzt. Zwischen den auf diesem Wege gewonnenen elektrischen Größen müssen, wie unmittelbar aus den beiden eben formulierten Feststellungen folgt, genau die gleichen Beziehungen gelten wie zwischen den analogen Strahlungsgrößen. Im einzelnen führt dieses Vorgehen zu folgendem Ergebnis: Die Intensität J_s eines Lichtbündels wird übergeführt in eine Größe J_e, die wir als „Intensität eines Elektronenstrahles" bezeichnen wollen. J_e ist gleich der Zahl der Elektronen, die in bestimmter Richtung pro Zeiteinheit innerhalb eines Elementarkegels $d\omega$ durch ein Flächenelement hindurchtransportiert werden. Natürlich ist auch J_e proportional zu $df \,.\, d\omega \cos\varepsilon$ und die Proportionalitätskonstante k_e — wie bei der Strahlung von Ort und Richtung abhängig — sei als die spezifische Stromdichte des an einem bestimmten Ort in bestimmter Richtung fließenden Elektronenstromes definiert. Die Größe $S_s \,.\, d\tau\, d\omega$ geht über in eine Größe $S_e d\tau\, d\omega$, die gleich ist der Zahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit infolge von Zusammenstößen aus dem Volumenelement $d\tau$ innerhalb des Elementarkegels $d\omega$ herausgestreut werden. Die Dichte ϱ der Elektronen wird in gewohnter Weise gleich der Zahl der Elektronen pro Raumeinheit. Zwischen diesen Größen bestehen die Beziehungen

$$\varrho = \frac{1}{v}\int k_e d\omega, \tag{1}$$

$$4\pi S_e = \sigma \int k_e d\omega = \sigma \,.\, \varrho \,.\, v. \tag{2}$$

Damit ist der Formalismus gegeben, mit dessen Hilfe wir nun an die Aufstellung der Grundgleichungen herangehen.

§ 2. Ableitung der Grundgleichungen. Formulieren wir jetzt das Elektronendiffusionsproblem, das im Anfang des § 1 aufgestellt wurde, mit Hilfe der neu definierten Größen, so erscheint es in folgender Fassung:

Gegeben ist für jeden Punkt der Fläche, die den Diffusionsraum umgrenzt, die spezifische Elektronenstromdichte k für alle Richtungen, die in den Raum hereinführen**. Gesucht werden für alle Punkte der Begrenzungsfläche die Werte von k, die den aus dem Raume herausführenden Richtungen zugeordnet sind. Gesucht wird ferner die Verteilung der Elektronendichte ϱ.

---

* Der Wirkungsquerschnitt ist hier also definiert durch die Gleichung

$$dJ_e = -\sigma \,.\, J_e \,.\, dl.$$

Er ist somit nicht auf eine bestimmte Dichte normalisiert, sondern von der Dichte abhängig. σ ist gleich dem Reziproken der Weglänge.

** Da es sich von jetzt ab nur noch um Vorgänge im Elektronendiffusionsfeld handelt, können wir auf die Indizes verzichten.

Das optische Streuungsproblem, das im Sinne der in § 1 behandelten Analogie diesem elektrischen Problem entspricht, ist in einigen weitgehend spezialisierten Fällen von King*, Schwarzschild** und Milne*** behandelt worden. Um die Grundgleichungen in der hier angestrebten allgemeinen Form abzuleiten, hat man nur die für die speziellen Fälle gegebenen Ableitungen in passender Weise zu verallgemeinern. Der mathematischen Behandlung des Problems legen wir ein mit der Begrenzungsfläche des Diffusionsraumes fest verbundenes rechtwinkliges Koordinatensystem zugrunde. Zur eindeutigen Bestimmung der Größen k genügt jedoch die Angabe eines Ortes nicht. Sie muß durch die Angabe einer Richtung ergänzt werden. Wir setzen deshalb fest, daß Richtungen stets bestimmt werden sollen durch den Zenitabstand ϑ gegen die positive X-Achse und durch das Azimut φ gegen die positive Z-Achse. Es sollen ferner, um die Bezeichnungsweise übersichtlicher zu gestalten, alle Größen, die sich auf den Rand des Diffusionsfeldes beziehen, durch Überstreichen kenntlich gemacht werden. Es wird also die spezifische Elektronenstromdichte in den Randpunkten mit $\bar{k}$ bezeichnet. Es ist außerdem in manchen Fällen zweckmäßig, diejenigen Werte von $\bar{k}$, bei denen der Sinn der Durchtrittsrichtung durch die Begrenzungsfläche entgegengesetzt ist, durch Bezeichnungen voneinander zu sondern. Wir schreiben daher $\bar{k}^+$ und $\bar{k}^-$, je nachdem die Durchtrittsrichtung in den Raum herein oder aus ihm herausführt. Der Weg zur Lösung des oben formulierten Problems zerfällt in zwei Etappen:

1. Dadurch, daß die $\bar{k}^+$ in allen Randpunkten gegeben sind, ist die Funktion S im ganzen Raume eindeutig bestimmt. Sie erscheint als Lösung einer Integralgleichung. Infolge der Beziehung (2) ist auch die Verteilung der Dichte ϱ unmittelbar durch die Lösung der Integralgleichung gegeben.

2. Zwischen der Funktion S und den Größen $\bar{k}^-$ besteht ebenfalls ein eindeutiger Zusammenhang, der, falls die Lösung der Integralgleichung vorliegt, den Zusammenhang zwischen den gesuchten Größen $\bar{k}^-$ und den gegebenen Größen $\bar{k}^+$ vermittelt.

Der Kernpunkt des Problems ist also die Aufstellung und die Lösung der Integralgleichung für S. Zur Ableitung dieser Integralgleichung fixieren wir zunächst im Diffusionsraum einen Aufpunkt $P(x_0 y_0 z_0)$ und

---

* L. V. King, Phil. Trans. 1913.

** K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1914, S. 183.

*** E. A. Milne, Month. Not. **81**, 361, 1921.

bezeichnen die Werte der Streufunktion und der spezifischen Elektronenstromdichte in diesem Punkte mit $S(x_0 y_0 z_0)$ und $k(x_0 y_0 z_0, \varphi, \vartheta)$. Formel (2) ergibt dann

$$4\pi S(x_0 y_0 z_0) = \sigma \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} k(x_0 y_0 z_0, \varphi \vartheta) \cdot \sin\vartheta \cdot d\varphi \, d\vartheta. \qquad (3)$$

Aus dieser Gleichung erhält man die Integralgleichung für S dadurch, daß man $k(x_0 y_0 z_0, \varphi \vartheta)$ durch die Streufunktion und die gegebenen Randwerte $\bar{k}^+$ ausdrückt. Um nun diese Beziehung zwischen $k(x_0 y_0 z_0, \varphi \vartheta)$ einerseits und der Streufunktion sowie $\bar{k}^+$ andererseits abzuleiten, legen wir in den Aufpunkt P_0 ein Flächenelement df. Die Intensität eines Elektronenstrahles, der dieses Flächenelement in der Richtung φ, ϑ durchsetzt, läßt sich auf zweierlei Art ausdrücken. Einmal ist natürlich

$$J = k(x_0 y_0 z_0, \varphi \vartheta)\, df\, d\omega. \qquad (4\,a)$$

Um die zweite Beziehung zu erhalten, muß man senkrecht auf das Flächenelement einen Halbkegel mit dem Öffnungswinkel $d\omega$ errichten, dessen Spitze im Punkte P_0 liegt, und der sich öffnet nach der der Strahlrichtung entgegengesetzten Richtung $\pi + \varphi$, $\pi - \vartheta$ (siehe Fig. 1). Dieser Kegel schneidet um den Durchstoßpunkt der Achse $\overline{P}(\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z})$ aus der Umhüllungsfläche das Flächenelement $\overline{df}$ heraus. Ein bestimmter Bruchteil der pro Zeiteinheit aus jedem Volumenelement $d\tau$ des Kegels herausgestreuten Elektronen, sowie ein bestimmter Bruchteil der von $\overline{df}$ pro Zeiteinheit emittierten Elektronen wird das Flächenelement df durchsetzen. Die Summe dieser Bruchteile ist nun ebenfalls gleich der Intensität J des oben betrachteten Elektronenstrahles, also gleich $k_0(x_0 y_0 z_0, \varphi, \vartheta)\, df\, d\omega$. Zur Ausführung der Summation ist es zweckmäßig, den Aufpunkt P_0 zum Mittelpunkt eines Polarkoordinatensystems zu machen, dessen Zenit und Azimutachse mit den schon oben getroffenen Richtungsfestsetzungen übereinstimmen sollen. Man kann dann die Streufunktion statt als Funktion von x, y, z auch auffassen als Funktion von r, φ, ϑ. Da sich die Form der Funktion durch diese Transformation ändert, setzen wir $S(x\,y\,z) = \sum(r\,\varphi\,\vartheta)$ (in die Funktion $\sum$ gehen natürlich die Koordinaten des Aufpunktes als Para-

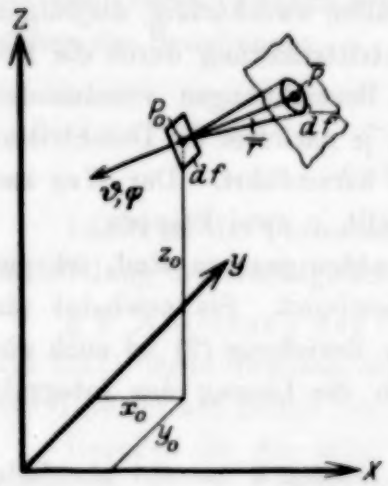


Fig. 1.

meter ein). Unter Berücksichtigung dieser Festsetzungen ergibt die Summation

$$J = df \,.\, d\omega \int_0^{\bar{r}} \cdot \sum (r, \varphi, \vartheta)\, e^{-\sigma r}\, dr + df \,.\, d\omega \,.\, \bar{k}^{+}(\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z},\, \varphi\,\vartheta) \,.\, e^{-\sigma \bar{r}}. \quad (4\,\mathrm{b})$$

$\bar{k}^{+}$ bezieht sich hier also auf den Durchstoßpunkt der Halbkegelachse durch die Begrenzungsfläche und $\bar{r}$ ist die Entfernung zwischen P_0 und diesem Durchstoßpunkt. Der Vergleich zwischen (4 a) und (4 b) ergibt

$$k\,(x_0\, y_0\, z_0,\, \varphi\,\vartheta) = \bar{k}^{+}\,(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z},\, \varphi\,\vartheta) \,.\, e^{-\sigma \bar{r}} + \int_0^{\bar{r}} \cdot \sum (r\,\varphi\,\vartheta)\, e^{-\sigma r}\, dr. \quad (5)$$

Durch Einsetzen von (5) in (3) erhält man

$$4\pi\, S\,(x_0\, y_0\, z_0) = \sigma \cdot \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \bar{k}^{+}\,(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z},\, \varphi\,\vartheta) \,.\, e^{-\sigma \bar{r}} \,.\, \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta$$
$$+ \sigma \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\bar{r}} \sum (r\,\varphi\,\vartheta)\, e^{-\sigma r} \sin\vartheta\, dr\, d\varphi\, d\vartheta.$$

Im ersten Integral stehen nur bekannte Funktionen. Denn jedem Wertepaar φ, ϑ ist ein bestimmter Durchstoßpunkt, also auch ein bestimmter Wert für $\bar{r}$ und für $\bar{k}^{+}\,(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z},\, \varphi\,\vartheta)$ zugeordnet. In diese Zuordnung gehen die Koordinaten des Aufpunktes P_0 als Parameter ein. Das Integral ergibt also eine bestimmte Funktion $F\,(x_0\, y_0\, z_0)$. Unter dem zweiten Integral, das über den ganzen Diffusionsraum zu erstrecken ist, steht eine Funktion, in die ebenfalls die Koordinaten des Aufpunktes als Parameter eingehen. Wenn wir nun die Koordinaten des Aufpunktes wieder mit $x\,y\,z$ bezeichnen, wenn wir ferner unter dem zweiten Integral wieder die rechtwinkligen Koordinaten einführen und die Integrationsvariablen u, v, w nennen, so erhalten wir für $S\,(x\,y\,z)$ die Integralgleichung

$$4\pi\, S\,(x\,y\,z) = \sigma \,.\, F\,(x\,y\,z) + \sigma \iiint \frac{e^{-\sigma r}}{r^2} \cdot S\,(u\,v\,w)\, du\, dv\, dw, \quad (6)$$

wo das dreifache Integral über den ganzen Diffusionsraum zu erstrecken ist. Damit ist die erste Etappe auf dem Wege zu einer allgemeinen Lösung des vorliegenden Diffusionsproblems erledigt. Denn bestimmte Lösungen dieser Gleichung lassen sich nur angeben, wenn die Funktion $F\,(x\,y\,z)$ in bestimmter Form vorliegt.

Die Ableitung dieser Integralgleichung enthält aber auch schon die Erledigung der zweiten Etappe. Wir erhalten nämlich die Beziehung zwischen den $\bar{k}^{-}\,(\varphi, \vartheta)$ und der Funktion $S\,(x\,y\,z)$ unmittelbar aus der Formel (5), wenn wir den Aufpunkt mit dem in ihm verankerten Koordinatensystem in einen Randpunkt hereinlegen.

Bezeichnen wir diesen in den Rand gelegten Aufpunkt mit $\overline{P_0}\,(\bar{x}_0\,\bar{y}_0\,\bar{z}_0)$ und den Durchstoßpunkt der Kegelachse wieder mit $\overline{P}\,(\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z})$, so ergibt die Formel (5)

$$\bar{k}^-(\bar{x}_0\,\bar{y}_0\,\bar{z}_0,\,\varphi\,\vartheta) = \bar{k}^+(\bar{x}\,\bar{y}\,\bar{z},\,\varphi\,\vartheta)\,.\,e^{-\alpha\bar{r}} + \int_0^{\bar{r}} \sum(r\,\varphi\,\vartheta)\,e^{-\alpha r}\,dr. \qquad (7)$$

$\bar{r}$ ist wieder die Entfernung zwischen $\overline{P_0}$ und dem Durchstoßpunkt $\overline{P}$.

Ist also die Lösung der Integralgleichung (6) bekannt, so wird durch (7) auch die Frage nach der Richtungsverteilung und der Stärke des aus dem Diffusionsraum kommenden Stromes beantwortet. Es ist damit das ganze am Anfang dieses Paragraphen formulierte Problem erledigt.

Aber die Lösung der Integralgleichung gibt mehr. Ist sie gefunden, so läßt sich mit Hilfe von (5) auch in jedem Punkte im Innern des Diffusionsraumes für jede Richtung die spezifische Dichte des Elektronenstromes berechnen. Wir beherrschen also durch die Lösung der Integralgleichung (6) den Diffusionsvorgang in allen seinen Einzelheiten, allerdings unter der Voraussetzung, daß die physikalischen Annahmen, auf denen sich die Theorie aufbaut, zutreffend sind. Andererseits geben aber die so errechneten Resultate die Möglichkeit, diese physikalischen Annahmen nachzuprüfen.

§ 3. Die Diffusion zwischen parallelen Platten. Wir wollen jetzt die in § 2 entwickelte Theorie auf ein einfaches Problem anwenden, das auch von Hertz* behandelt wurde, und das deshalb einen Vergleich zwischen der hier durchgeführten strengen Behandlung und dem Annäherungsansatz von Hertz gestattet.

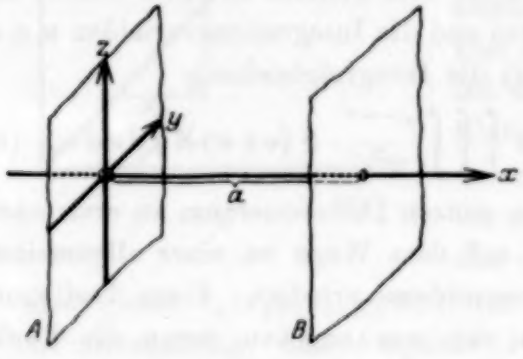


Fig. 2.

Wir spezialisieren das in § 2 formulierte allgemeine Problem durch folgende Festsetzungen:

Der Diffusionsraum werde begrenzt durch zwei unendlich ausgedehnte parallele Platten A und B. Für alle Punkte der Ebene A sei $\bar{k}^+$ von Ort und Richtung unabhängig, also eine Konstante, die wir im folgenden mit k_0 bezeichnen wollen. Für alle Punkte der Ebene B sei $\bar{k}^+ \equiv 0$.

* G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

Wir machen die Ebene A zur YZ-Ebene des rechtwinkligen Koordinatensystems und legen die X-Achse so, daß ihre positive Richtung in den Diffusionsraum hineinweist. Die Ebene B schneidet die X-Achse in dem Punkte $x = a$ (siehe Fig. 2). Das erste Integral auf der rechten Seite der Integralgleichung (6), das die Funktion $F(x\,y\,z)$ liefert, läßt sich jetzt auswerten. F hängt in diesem Falle nur vom x ab. Auch die Funktion S muß wegen der Symmetrieverhältnisse von y und z unabhängig sein. Das dreifache Integral in der Integralgleichung (6) reduziert sich infolgedessen auf ein einfaches Integral. Es ist nämlich

$$\int_0^a \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\sigma r}}{r^2} S(u)\, dv\, dw\, du = \int_0^a du\, S(u) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\sigma r}}{r^2}\, dv\, dw;$$

das Doppelintegral auf der rechten Seite ist über eine Ebene $u = \text{const}$ zu erstrecken und läßt sich auswerten. Nach Ausführung der Integrationen erhält man für $S(x)$ die Integralgleichung

$$S(x) = \frac{\sigma}{2} k_0 \cdot \varkappa_1(\sigma x) + \frac{\sigma}{2} \int_0^a S(u) \cdot \varkappa(\sigma |x - u|)\, du. \qquad (8)$$

Die Funktionen $\varkappa(z)$ und $\varkappa_n(z)$ eines Argumentes z sind der Integrallogarithmus und sein n^{tes} Analogon und sind definiert durch die Integrale

$$\varkappa(z) = \int_1^\infty \frac{d\psi}{\psi} e^{-z\psi}, \qquad \varkappa_n(z) = \int_1^\infty \frac{d\psi}{\psi^{n+1}} \cdot e^{-z\psi}*.$$

Wenn man in der Integralgleichung (8) die elektrischen Größen durch ihre optischen Analoga ersetzt, wird sie völlig identisch mit der Schwarzschildschen Integralgleichung für den Fall der reinen Diffusion**. Das war von vornherein zu erwarten, denn der von Schwarz-

---

* Da der besseren Übersichtlichkeit halber nicht jede Zwischenrechnung durchgeführt werden soll, seien die Eigenschaften der Funktionen $\varkappa$ und $\varkappa_n$, von denen im folgenden Gebrauch gemacht wird, schon hier zusammengestellt. Es ist

$$\int \varkappa_n(z)\, dz = -\varkappa_{n+1}(z),$$

$$\int z\, \varkappa_n(z)\, dz = -[z\, \varkappa_{n+1}(z) + \varkappa_{n+2}(z)],$$

$$(n+1) \cdot \varkappa_{n+1}(z) = e^{-z} - z \cdot \varkappa_n(z).$$

Die Formeln gelten nicht nur für jede positive ganze Zahl n, sondern auch für $n = 0$, wobei $[\varkappa_n(z)]_{n=0} = \varkappa_0(z) = \varkappa(z)$ zu setzen ist.

** K. Schwarzschild, l. c. S. 1188. Es ist beim Vergleich zu berücksichtigen, daß bei Schwarzschild die Ebene B zur YZ-Ebene des Koordinatensystems gemacht ist und die positive X-Richtung von B nach A weist.

schild behandelte Fall der Strahlungsstreuung in Atmosphärenschichten bestimmter Dicke entspricht dem hier behandelten speziellen Elektronenproblem vollkommen. Auch der Zusammenhang zwischen $\bar{k}^-$ und $S(x)$ ist natürlich mit der entsprechenden Schwarzschildschen Formel für die Richtungsverteilung der aus einer Atmosphärenschicht austretenden Streustrahlung völlig identisch. Nur interessiert hier im Gegensatz zu dem von Schwarzschild behandelten Problem nicht nur die Zahl und die Richtungsverteilung der durch B hindurchtretenden Elektronen, sondern auch der durch A zurückdiffundierenden Elektronen. Infolge der Symmetrieverhältnisse hängt $\bar{k}^-$ nur von ϑ ab. Je nachdem es sich um die Werte $\bar{k}^-$ auf der Fläche A oder auf der Fläche B handelt, erhalten wir aus Formel (7)

$$\left.\begin{aligned} \bar{k}_A^-(\vartheta) &= \int_0^a S(x)\,.\,e^{-\sigma x \sec(\pi-\vartheta)}\,.\,\sec(\pi-\vartheta)\,dx, \\ \bar{k}_B^-(\vartheta) &= k_0\,e^{-\sigma a \sec\vartheta} + \int_0^a S(x)\,e^{-\sigma(a-x)\sec\vartheta}\,.\,\sec\vartheta\,dx. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Hieraus erhält man durch Integration über die Einheitshalbkugel die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von A und B nach außen hin durchtretenden Elektronen. Wir nennen diese Größen N_A und N_B. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} N_A &= 2\pi \int_0^a \varkappa_1(\sigma x)\,S(x)\,dx, \\ N_B &= 2\pi k_0\,\varkappa_2(\sigma a) + 2\pi \int_0^a \varkappa_1[\sigma(a-x)]\,S(x)\,dx. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Da Schwarzschild eine Lösung für die Integralgleichung (8) gibt, so ist der Gang der Untersuchung für das hier behandelte Spezialproblem in folgender Weise vorgezeichnet:

Man hat die Schwarzschildsche Lösung vom optischen Problem ins elektrische umzudeuten, hat sie dann in die Ausdrücke für $\bar{k}_A^-(\vartheta)$, $\bar{k}_B^-(\vartheta)$ und N_A, N_B einzusetzen und die Abhängigkeit dieser Größen von den Parametern ϑ, σ, a zu studieren. Schwarzschild zeigt zunächst, daß schon eine auf anderem Wege vorher von Schuster gefundene Lösung des gleichen Streuungsproblems die Lösung der Integralgleichung in guter Näherung gibt. Die Schustersche Lösung ist gegeben durch

$$S(x)_{\text{Schuster}} = \sigma k_0 \cdot \frac{\sigma(a-x)+\frac{1}{2}}{\sigma a + 1}.$$

Diese Annäherungslösung wird von Schwarzschild zu einer exakten Lösung der Integralgleichung vervollständigt durch die Einführung einer Korrektionsfunktion $A(\sigma x)$. Die exakte Lösung erscheint dann in der Form

$$S(x) = \sigma k_0 \cdot \frac{\sigma(a-x) + \frac{1}{2} + A(\sigma x)}{\sigma a + 1}. \tag{11}$$

Die Funktion $A(\sigma x)$ enthält σa als Parameter. Fig. 3* gibt die Funktion für die Parameterwerte $\sigma . a = 2$, 4 und 8, für die sie von Schwarzschild numerisch berechnet wurde. Sie hat insbesondere eine wichtige Symmetrieeigenschaft. Es ist

$$A(\sigma x) = -A[\sigma(a-x)].$$

Außerdem beweist Schwarzschild, daß ihr Absolutwert stets kleiner als $\frac{1}{2}$ ist. Wie Fig. 3 zeigt, bleibt $A(\sigma x)$ für den Parameterbereich $2 < \sigma a < 8$ weit unterhalb dieser Schranke. Für die Darstellung der Ströme spielt dann nachher noch eine andere Eigenschaft von $A(\sigma x)$ eine Rolle: Bei festgehaltenem σx bzw. $\sigma(a-x)$ nähert sich $A(\sigma x)$ bzw. $A[\sigma(a-x)]$ einem festen Grenzwert, wenn σa beliebig groß wird.

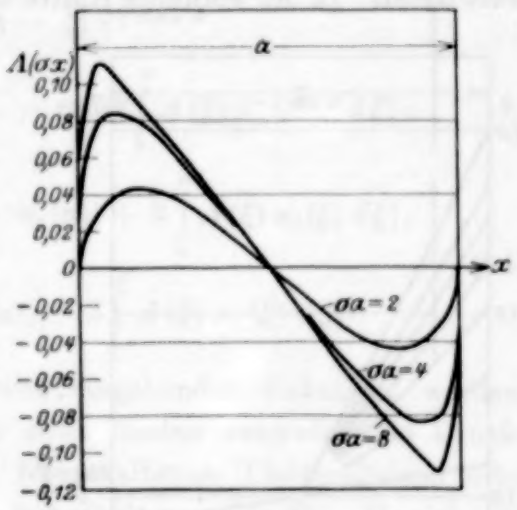


Fig. 3. Der Verlauf von $A(\sigma x)$ für die Parameterwerte $\sigma a = 2$, 4 und 8*.

Aus (11) ergibt sich sofort die Verteilung der Elektronendichte. Da nämlich $4\pi S(x) = \sigma . v . \varrho$ ist, so ergibt sich

$$\varrho = \frac{4\pi k_0}{v} \cdot \frac{\sigma(a-x) + \frac{1}{2} + A(\sigma x)}{\sigma a + 1}. \tag{12}$$

Wenn im Diffusionsraum der Gasdruck verschwindend klein wird, also $\sigma = 0$ zu setzen ist, so wird

$$\varrho_{\sigma=0} = \frac{2\pi k_0}{v},$$

eine Beziehung, die sich natürlich auch direkt durch eine einfache Rechnung herleiten läßt. Der Inhalt der Formel (12) wird nun aber sehr an-

* Infolge eines Versehens gibt die Darstellung nicht $A(\sigma x)$, sondern $-A(\sigma x)$. Die Kurven müssen also an der x-Achse gespiegelt werden, damit die Darstellung richtig wird.

schaulich, wenn man ϱ mit dieser Vakuumdichte vergleicht. Wir bilden zu diesem Zwecke $\varrho - \varrho_{\sigma a = 0}$:

$$\varrho - \varrho_{\sigma a = 0} = \frac{4\pi k_0}{v} \cdot \frac{\sigma\left(\frac{a}{2} - x\right) + A(\sigma x)}{\sigma a + 1}.$$

Es ergibt sich zunächst, daß in der Mitte des Diffusionsraumes $\left(x = \frac{a}{2}\right)$ die Dichte ϱ auch bei steigendem Druck des Streugases stets den Vakuumwert behält. In der vorderen Hälfte des Diffusionsraumes wird die Dichte bei steigendem Druck größer, in der hinteren Hälfte kleiner als $\varrho_{\sigma a = 0}$. Dabei zeigt der Verlauf von $\varrho - \varrho_{\sigma a = 0}$ die gleichen Symmetrieeigenschaften wie die Funktion $A(\sigma x)$, d. h. die durch das Streugas herbeigeführte Änderung der Vakuumdichte ist für Punkte, die symmetrisch zur Mitte liegen, entgegengesetzt gleich. Fig. 4 gibt die Dichteverteilung für die Parameterwerte $\sigma a = \frac{a}{\lambda} = 1, 2, 4, 8$ und ∞.

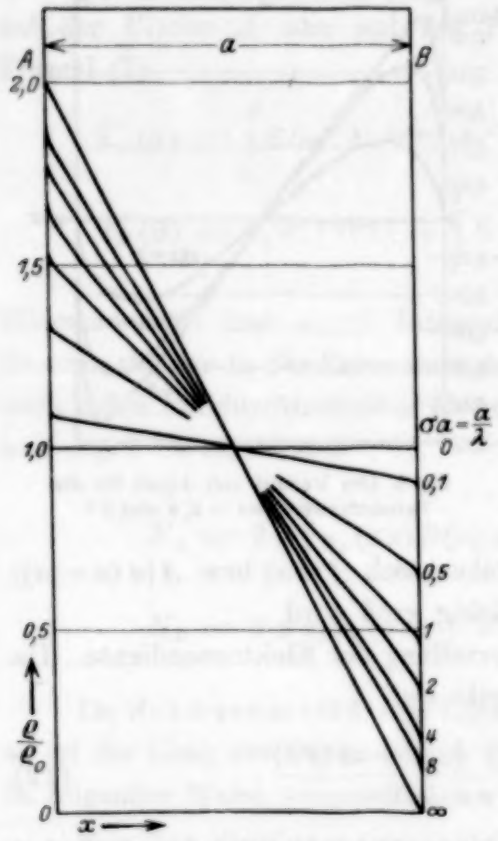


Fig. 4. Verteilung der Elektronendichte zwischen den Platten A und B bei verschiedenen Gasdrucken.

Die Kurven zeigen, daß die Abweichungen vom linearen Verlauf sehr gering sind und im allgemeinen nur in unmittelbarer Nähe der Platten merkbar werden. Für $\sigma a = \infty$ nähert sich die Dichte dem Verlauf

$$\varrho = \frac{4\pi k_0}{v} \cdot \frac{a - x}{a}.$$

Um die Richtungsverteilung und die Gesamtzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit durch A und B hindurchtretenden Elektronen zu bekommen, muß man (12) in die Ausdrücke für $\bar{k}(\vartheta)$ und N, also in die Formeln (9) und (10) einsetzen. Da der Parameter σ nur in der Verbindung σx und σa auftritt, so führen wir eine reduzierte Koordinate $\xi = \sigma x$ und einen reduzierten Plattenabstand $\alpha = \sigma a$ ein. Es sei noch einmal daran erinnert, daß der Wirkungsquerschnitt σ gleich der reziproken Weglänge ist; es haben also ξ und α eine sehr anschauliche Bedeutung.

ξ und α sind die X-Koordinate und der Plattenabstand, gemessen in Weglängen. Wir führen ferner für πk_0 die Bezeichnung N_0 ein. N_0 mißt die gesamte Menge der pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von A in den Diffusionsraum eintretenden Elektronen. Dann ergibt die Substitution

$$\left.\begin{aligned}
\bar{k}_A^-(\vartheta) &= \frac{k_0}{\alpha+1}\{\alpha+\tfrac{1}{2}+\cos\vartheta-(\cos\vartheta+\tfrac{1}{2})\,e^{+\alpha\sec\vartheta} \\
&\qquad -\sec\vartheta\int_0^\alpha A(\xi)\,e^{+\xi\sec\vartheta}\,d\xi\}, \\
\bar{k}_B^-(\vartheta) &= \frac{k_0}{\alpha+1}\{\tfrac{1}{2}+\cos\vartheta-(\cos\vartheta-\tfrac{1}{2})\,e^{-\alpha\sec\vartheta} \\
&\qquad -\sec\vartheta\int_0^\alpha A(\xi)\,e^{-\xi\sec\vartheta}\,d\xi\};
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

$$\left.\begin{aligned}
N_A &= \frac{N_0}{\alpha+1}\{\alpha-\tfrac{1}{6}+[2\varkappa_3(\alpha)-\varkappa_2(\alpha)]+2\int_0^\alpha A(\xi)\,\varkappa_1(\xi)\,d\xi\}, \\
N_B &= \frac{N_0}{\alpha+1}\{\tfrac{7}{6}-[2\varkappa_3(\alpha)-\varkappa_2(\alpha)]-2\int_0^\alpha A(\xi)\,\varkappa_1(\xi)\,d\xi\}.
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

(13) und (14) sollen jetzt etwas eingehender diskutiert werden. Eine Veränderung von α läßt sich stets deuten entweder als Druckänderung des streuenden Gases bei festgehaltenem Plattenabstand oder Änderung des Plattenabstandes bei festgehaltenem Druck. Um ein anschauliches Bild vor Augen zu haben, wollen wir, wie schon bei der Diffusion der Dichteformel, die Fiktion aufrechterhalten, daß die Änderung von α durch eine Druckänderung bei festgehaltenem Plattenabstand bewirkt wird.

Wir diskutieren zunächst an Hand der Formel (13) die Richtungsverteilung der austretenden Elektronen, indem wir die Größen $\frac{\bar{k}_B^-(\vartheta)}{k_0}(\alpha+1)$ und $\frac{\bar{k}_A^-(\vartheta)}{k_0}$ in ihrer Abhängigkeit von ϑ und von dem Parameter α untersuchen. In Fig. 5 ist die Abhängigkeit dieser Größen vom Winkel ϑ für verschiedene Parameterwerte α übersichtlich dargestellt. Die Kurven im oberen Quadranten geben den Verlauf von $\frac{\bar{k}_B^-(\vartheta)}{k_0}(\alpha+1)$, die im unteren Quadranten den Verlauf von $\frac{\bar{k}_A^-(\vartheta)}{k_0}$ jeweils für bestimmte Werte von α. Ist kein Gas im Diffusionsraum, ist also $\alpha=0$, so folgt aus (13)

$$\bar{k}_A^-(\vartheta)\equiv 0, \qquad \bar{k}_B^-(\vartheta)=k_0,$$

was ohne weiteres anschaulich ist, denn alle aus A austretenden Elektronen erreichen ohne Richtungsänderung die Platte B. Die Richtungen der aus B austretenden Elektronen verteilen sich somit genau so wie die durch A eintretenden gleichmäßig über die Einheitskugel. Im Polardiagramm entspricht diesem Grenzfall der Viertelkreis $\alpha = 0$ im oberen Quadranten. Für Elektronen, die den Diffusionsraum in sehr schräger Richtung durchmessen, wird jedoch diese gleichmäßige Verteilung schon bei sehr kleinen Drucken empfindlich gestört, wie die Einbuchtung der Kurve $\alpha = 0{,}1$ sehr deutlich veranschaulicht. Bei weiterem Steigen des Druckes verschiebt sich die Verteilung weiter zugunsten der Elektronen, die unter kleinerem Winkel aus dem Diffusionsraum austreten. Für sehr große α nähert sich die Verteilungskurve einer Grenzfunktion*. Da der Ausdruck für $\bar{k}_B^-(\vartheta)$ völlig identisch ist mit der Schwarzschildschen Formel für die Richtungsverteilung der aus einer streuenden Atmosphärenschicht austretenden Strahlung, so ist auch diese letzte Aussage natürlich nichts weiter als das Grenzverteilungsgesetz, das von Schwarzschild schon für die Streustrahlung aufgestellt wurde und hier auf Grund unseres Umdeutungsformalismus auf die Elektronendiffusion übertragen ist. Diese Grenzverteilung gibt die Kurve mit dem Parameter $\alpha = \infty$. Der Vergleich mit den anderen Kurven zeigt, daß diese Grenzverteilung schon bei relativ kleinem Drucke annähernd erreicht wird. In dem gleichen Maße, wie der Druck steigt, steigt auch die Intensität der Rückdiffusion. Ihre Richtungsverteilung veranschaulicht die untere Hälfte des Polardiagramms. Bei kleinen Drucken überwiegen die schräg auftreffenden Elektronen ganz außerordentlich. Bei wachsenden Drucken gleicht die Verteilung immer mehr der gleichmäßigen Verteilung der in den Diffusionsraum eintretenden Elektronen.

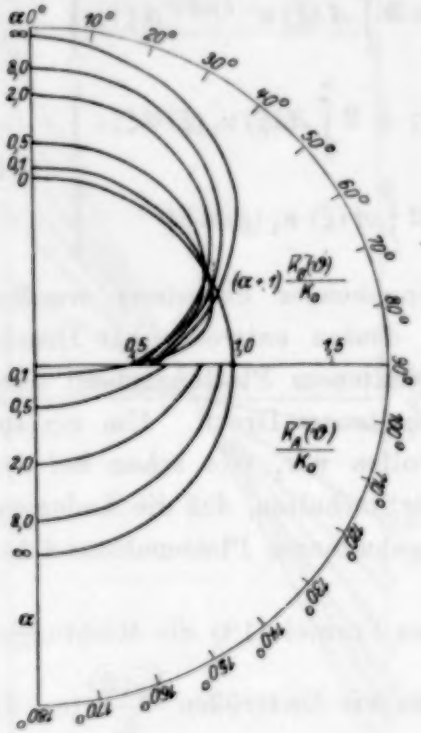


Fig. 5. Richtungsverteilung der aus dem Diffusionsraum austretenden Elektronen.

* Weil $A(\xi)$ für sehr große α sich einer Grenzfunktion nähert. Siehe oben: Eigenschaften von $A(\sigma x)$.

Der Inhalt der Formeln (14), die die Gesamtzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf A und B auftreffenden Elektronen geben, wird in Fig. 6 veranschaulicht. Fig. 6 gibt N_A/N_0 und N_B/N_0 als Funktion von α. Für $\alpha = 0$ gehen beide Größen in die richtigen Vakuumwerte 0 bzw. 1 über. Für steigendes α nähert sich N_A/N_0 asymptotisch dem Werte 1, N_B/N_0 dem Werte 0.

Für große Werte von α wird $[2\varkappa_3(\alpha) - \varkappa_2(\alpha)]$ sehr klein, während sich $2\int_0^\alpha A(\xi)\varkappa_1(\xi)\,d\xi$ einem negativen Grenzwert nähert, dessen Absolutbetrag wir mit γ bezeichnen wollen. Für große Parameterwerte kann man deshalb setzen

$$\left.\begin{aligned}\frac{N_A}{N_0} &= \frac{\alpha - \frac{1}{6} - \gamma}{\alpha + 1},\\ \frac{N_B}{N_0} &= \frac{\frac{7}{6} + \gamma}{\alpha + 1}.\end{aligned}\right\} \tag{14a}$$

Für γ wurde in erster Annäherung der Wert 0,12 gefunden.

Es ist mit Hinblick auf die im nächsten Paragraphen zu besprechende Hertzsche Behandlung des Problems interessant, an den Formeln (14) die Wirkung der Schwarzschildschen Korrektionsfunktion zu studieren.

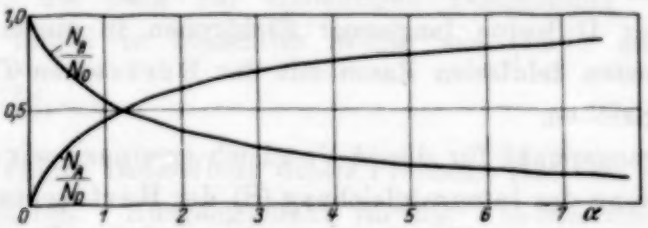


Fig 6. N_A und N_B als Funktion von α.

Vernachlässigen wir in (14) die Funktion A, so erhalten wir die Ströme, die sich aus der Schusterschen Annäherungslösung ergeben hätten. Sie führen für $\alpha = 0$ ebenfalls auf die richtigen Vakuumwerte. Für N_A ist diese Korrektion auch für große α belanglos, wie (14a) zeigt. Dagegen würde N_B bei Zugrundelegung der Schusterschen Näherung um etwa 10% zu klein werden. Man überzeugt sich also leicht, daß die durch die Funktion $A(\sigma x)$ hervorgerufene Korrektion zwar merklich werden kann, aber nie ausschlaggebende Bedeutung erlangt.

Zur numerischen Berechnung ist zu bemerken:

$A(\sigma x)$ ist von Schwarzschild* für die Parameter $\alpha = 1, 2, 4$ und 8 berechnet. Für kleinere Parameterwerte spielt die Korrektions-

* K. Schwarzschild, l. c.

funktion keine Rolle mehr. Die Grenzfunktion $A(\sigma x)_{\sigma a=\infty}$ wurde aus der Milneschen Integralgleichung mit Hilfe einer von Milne gegebenen Näherungslösung berechnet. Denn das von Milne behandelte Problem entspricht dem Schwarzschildschen Problem für den Grenzfall unendlich dicker Schicht*. Die Integrale wurden, soweit sie sich nicht explizit berechnen ließen, graphisch ausgewertet. Die Funktionen $\varkappa$, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sind von Gold** tabelliert. $\varkappa_3$ wurde mit Hilfe der am Anfang des Paragraphen gegebenen Formel aus $\varkappa_2$ berechnet.

§ 4. Vergleich mit der Theorie von Hertz. Hertz, der die Grundlagen zu der Theorie der Diffusion langsamer Elektronen gelegt hat, behandelt insbesondere die Diffusion zwischen zwei parallelen Platten und zwischen koaxialen Zylindern. Die physikalischen Voraussetzungen, auf denen sich diese Hertzsche Theorie aufbaut, sind, soweit sie explizit in der Theorie auftreten, völlig identisch mit den Voraussetzungen, die in dieser Arbeit zugrunde gelegt werden. Dagegen unterscheidet sich die Hertzsche Theorie von der in dieser Arbeit entwickelten Behandlung des Problems dadurch, daß in die Ableitung der Endformeln eine Reihe von Vernachlässigungen eingehen. Um die Auswirkungen dieser Vernachlässigungen abzuschätzen, wollen wir die in § 3 entwickelte exakte Behandlung der Diffusion langsamer Elektronen in einem von ebenen Platten begrenzten feldfreien Raum mit der Hertzschen Theorie dieses Vorgangs vergleichen.

Den Ausgangspunkt für diesen Vergleich gewinnen wir dadurch, daß wir die Herleitung der Integralgleichung (8) der Hertzschen Behandlung des Problems anpassen. Wir benutzen dazu wieder die unreduzierten Größen x und a und legen in den Aufpunkt P_0 des Diffusionsraumes ein Flächenelement df, das senkrecht zur X-Richtung steht. Die Zahl der Elektronen, die das Flächenelement df pro Zeiteinheit in Richtung der positiven bzw. der negativen X-Richtung passieren, sei $\overrightarrow{\mathfrak{N}}\,df$ und $\overleftarrow{\mathfrak{N}}\,df$. Unter Benutzung des in § 1 aufgestellten Formalismus ergibt sich

$$\overrightarrow{\mathfrak{N}} = 2\pi \int_0^{\pi/2} [K(\vartheta)]_{x=x_0} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta,$$

$$\overleftarrow{\mathfrak{N}} = 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} [K(\vartheta)]_{x=x_0} \cos(\pi-\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

* E. Hopf, ZS. f. Phys. **46**, 374, 1928.

** E. Gold, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 43, 1909. (Dort werden die Funktionen $\varkappa$, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ mit H_1, H_2 und H_3 bezeichnet.)

Führt man mit Hilfe von (5) und (2) die Dichte ein, so wird

$$\overrightarrow{\mathfrak{N}} = \frac{\sigma \cdot v}{2} \int_0^{x_0} \varkappa_1 [\sigma (x_0 - x)] \cdot \varrho (x)\, dx + 2\pi k_0 \varkappa_2 (\sigma x_0), \quad (15\,a)$$

$$\overleftarrow{\mathfrak{N}} = \frac{\sigma \cdot v}{2} \int_{x_0}^{a} \varkappa_1 [\sigma (x - x_0)] \cdot \varrho (x)\, dx. \quad (15\,b)$$

Da der Elektronentransport quellenfrei ist, so muß $\overrightarrow{\mathfrak{N}} - \overleftarrow{\mathfrak{N}} = \mathfrak{N}$ von x unabhängig werden. Es folgt somit für ϱ die Bedingung

$$\frac{v \cdot \sigma}{2} \left\{ \int_0^{x_0} \varkappa_1 [\sigma (x_0 - x)]\, \varrho (x)\, dx - \int_{x_0}^{a} \varkappa_1 [\sigma (x - x_0)]\, \varrho (x)\, dx \right\} + 2\pi k_0 \varkappa_2 (\sigma x_0) = \text{const.} \quad (15\,c)$$

Aus (15c) gewinnt man durch Differentation nach x_0 die Integralgleichung, die dann zur eindeutigen Bestimmung von ϱ führt. N_A und N_B folgen in bekannter Weise aus (15a) und (15b) als $[\overrightarrow{\mathfrak{N}}]_{x=0}$ und $[\overleftarrow{\mathfrak{N}}]_{x=a}$.

Die Hertzsche Behandlung dieses Problems läßt sich nun folgendermaßen formulieren. Ausgangspunkt für die Theorie sind bei Hertz Ansätze für $\overrightarrow{\mathfrak{N}}$ und $\overleftarrow{\mathfrak{N}}$, die sich von den Gleichungen (15a) und (15b) wesentlich unterscheiden. Hertz setzt†

$$\overrightarrow{\mathfrak{N}^*} = \frac{\sigma \cdot v}{2} \int_{-\infty}^{x_0} \varkappa_1 [\sigma (x_0 - x)]\, \varrho^* (x)\, dx, \quad (16\,a)$$

$$\overleftarrow{\mathfrak{N}^*} = \frac{\sigma \cdot v}{2} \int_{x_0}^{+\infty} \varkappa_1 [\sigma (x - x_0)]\, \varrho^* (x)\, dx. \quad (16\,b)$$

† Da die Hertzsche Theorie eine Näherungslösung des Problems bietet, sind in ihr die mit Strom und Dichte bezeichneten Größen nicht völlig identisch mit $\overrightarrow{\mathfrak{N}}$, $\overleftarrow{\mathfrak{N}}$, ϱ usw. Wir wollen sie deshalb zum Unterschied von den in der exakten Rechnung auftretenden Größen durch Sterne bezeichnen.

Gefordert wird, wie oben, daß $\overrightarrow{\mathfrak{N}^*} - \overleftarrow{\mathfrak{N}^*} = \mathfrak{N}^*$ konstant sein soll. Daraus folgt für ϱ^* die Bedingung

$$\frac{\sigma v}{2}\left\{\int_{-\infty}^{x_0} \varkappa_1[\sigma(x_0 - x)]\,\varrho^*(x)\,dx - \int_{x_0}^{+\infty} \varkappa_1[\sigma(x - x_0)]\,\varrho^*(x)\,dx\right\} = \text{const.} \quad (16\,c)$$

Es wird behauptet, daß sich die von $-\infty$ bis $+\infty$ definierte Funktion ϱ^*, die als Ersatzdichte bezeichnet sei, so bestimmen läßt, daß $\overrightarrow{\mathfrak{N}^*}$, $\overleftarrow{\mathfrak{N}^*}$ und ϱ^* in dem Bereich $0 < x < a$ den ungesternten Größen sehr nahe kommen †.

Für die Berechtigung des in (16 a, b, c) gegebenen Ansatzes läßt sich eine anschauliche physikalische Deutung nur zum Teil geben. Wir verändern zu dem Zwecke den Diffusionsvorgang durch ein Gedankenexperiment. Wir verschieben nämlich die Quellplatte in Richtung der negativen X-Achse, indem wir gleichzeitig die Elektronenemission so regulieren, daß die Zahl der pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene $x = 0$ hindurchtretenden Elektronen ihren Wert während der Verschiebung nicht ändert, also stets gleich N_0 bleibt. Die Auffangplatte B soll während der Verschiebung festgehalten werden. Wir betrachten nun die Änderung, die das Diffusionsfeld zwischen der Ebene $x = 0$ und der Auffangplatte B durch diese Verschiebung erleidet. Offenbar unterscheidet sich, wie weit man auch die Quellplatte in Richtung der negativen X-Achse verschiebt, das veränderte Diffusionsfeld von dem ursprünglichen Ausgangszustand nur dadurch, daß die Richtungsverteilung der durch die Ebene $x = 0$ eintretenden Elektronen im modifizierten Felde durch den Diffusionsvorgang mitbestimmt wird, also im allgemeinen keine ganz gleichmäßige sein wird. Man sieht auch ohne Rechnung ein, daß dieser Unterschied jedenfalls bei nicht zu kleinen Gasdrucken recht geringfügig ist. Es werden also die Größen $\overrightarrow{\mathfrak{N}'}$, $\overleftarrow{\mathfrak{N}'}$, $\mathfrak{N}'$ und ϱ' des modifizierten Diffusionsfeldes sich nur sehr wenig von den Größen $\overrightarrow{\mathfrak{N}}$, $\overleftarrow{\mathfrak{N}}$, $\mathfrak{N}$ und ϱ des ursprünglichen Feldes unterscheiden. Denken wir uns die

† Die Größen $\overrightarrow{\mathfrak{N}^*}$ und $\overleftarrow{\mathfrak{N}^*}$ [und somit auch die Gleichungen (16 a) und (16 b)] treten bei Hertz nicht explizit auf, sondern nur in der Form $\mathfrak{N}^* = \overrightarrow{\mathfrak{N}^*} - \overleftarrow{\mathfrak{N}^*}$. Dagegen ist die Gleichung (16 c) identisch mit der Hertzschen Gleichung (1). Führt man in (1) die von Hertz benutzten Koordinaten r und x ein und integriert man über r, so geht die Hertzsche Gleichung (1) in die hier aufgestellte Beziehung (16 c) über.

Quellplatte jetzt ins negativ Unendliche verschoben, so gelten in dem neuen Diffusionsfeld statt (15) die Gleichungen

$$\overrightarrow{\mathfrak{N}'} = \frac{\sigma v}{2}\int_{-\infty}^{x_0} \varkappa_1[\sigma(x_0 - x)]\,\varrho'(x)\,dx, \qquad \overleftarrow{\mathfrak{N}'} = \frac{\sigma v}{2}\int_{x_0}^{a} \varkappa_1[\sigma(x - x_0)]\,\varrho'(x)\,dx,$$

$$\frac{\sigma v}{2}\left[\int_{-\infty}^{x_0} \varkappa_1[\sigma(x_0 - x)]\,\varrho'(x)\,dx - \int_{x_0}^{a} \varkappa_1[\sigma(x - x_0)]\,\varrho'(x)\,dx\right] = \text{const.}$$

Sie ähneln dem Ansatz (16) schon insofern, als gegenüber (15a) der zweite Term fortgefallen ist und $\overrightarrow{\mathfrak{N}}$ durch ein bis ins Unendliche erstrecktes Integral angenähert wird. Doch läßt sich der Übergang von dieser physikalisch noch deutbaren Funktion ϱ' zu der von $-\infty$ bis $+\infty$ definierten Ersatzdichte ϱ^* physikalisch nicht mehr anschaulich machen. Man muß ihn umschreiben durch die Aussage, daß $\varrho'(x)$ nun, ohne die Funktion im Bereich $-\infty < x < a$ wesentlich zu ändern, über $x = a$ ins positiv Unendliche herein so fortgesetzt werden soll, daß auch $\overleftarrow{\mathfrak{N}}$ durch ein bis ins Unendliche erstrecktes Integral angenähert wird. Aber die Möglichkeit dieses zweiten Schrittes läßt sich eben nur durch die Rechnung und den Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen des § 3 erweisen.

Wir wenden uns also jetzt der Lösung des Diffusionsproblems mit Hilfe des Ansatzes (16) zu. Da sich die gesuchten Ströme N_A^* und N_B^* leicht aus (16a) und (16b) ergeben, wenn ϱ^* bekannt ist, so konzentriert sich auch hier wieder die Lösung der Aufgabe auf die Bestimmung von ϱ^* aus (16c). Zu dem Zwecke entwickelt Hertz ϱ^* nach Potenzen von $x - x_0$, bricht die Entwicklung nach dem linearen Gliede ab und führt

$$\varrho^*(x) = \varrho^*(x_0) + \left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_{x = x_0}(x - x_0)$$

in die Integrale † ein. Die Integrale lassen sich jetzt auswerten. Es folgt aus (16c) die fundamentale Gleichung der Hertzschen Theorie

$$-\frac{v}{3\sigma}\frac{d\varrho^*}{dx} = \text{const} = \mathfrak{N}^*\,\dagger\dagger.$$

† Es sei ausdrücklich bemerkt, daß in diesem einfachen Falle (feldfreier, von ebenen Platten begrenzter Diffusionsraum) das Abbrechen der Reihe keine weitere Vernachlässigung gegenüber dem Ansatz (16) bedeutet. Denn man prüft leicht durch Einsetzen, daß (16c) durch jede lineare Funktion befriedigt wird. In dem von Hertz behandelten Falle (Feld von Null verschieden) ist das nicht mehr der Fall, hier findet das Abbrechen seine Berechtigung in dem sehr raschen Abklingen der Funktion $\varkappa_1$.

†† Hier ist x_0 durch x ersetzt. Hertz schreibt außerdem $1/\lambda$ statt σ.

Für ϱ^* ergibt sich daraus die einfache Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varrho^*}{dx^2} = 0.$$

Gleichung (16 c) läßt also im Gegensatz zu der Gleichung (15 c) keine eindeutige Bestimmung der Dichte zu. Es bedarf vielmehr bei der Hertzschen Behandlung des Problems der Einführung von Randbedingungen. Diese Randbedingungen treten bei Hertz und seinen Schülern als unabhängige Annahmen auf, die zu dem Ansatz (16) in keinem inneren Zusammenhang stehen. Randbedingungen dieser Art hat insbesondere Pose† eingeführt. Er fordert:

1. Für $x = a$ soll $\varrho^* = 0$ sein, eine Bedingung, die schon früher Hertz mehrfach benutzt hat.

2. Für $x = 0$ soll $\overleftarrow{\mathfrak{N}} = \left(\frac{\varrho \cdot v}{4}\right)_{x=0}$ sein. Diese Bedingung findet Pose durch eine Betrachtung, die sich an Überlegungen aus der kinetischen Gastheorie anlehnt und die voraussetzt, daß N_0 sehr nahe gleich N_A ist. Diese Randbedingung läßt sich noch ein wenig umformen. Unter Benutzung von

$$\overrightarrow{\mathfrak{N}^*} - \overleftarrow{\mathfrak{N}^*} = \mathfrak{N}^*, \quad \mathfrak{N}^* = -\frac{v \cdot \lambda}{3}\frac{d\varrho^*}{dx}, \quad [\overrightarrow{\mathfrak{N}^*}]_{x=0} = N_0$$

ergibt sich schließlich

$$\left[\frac{\varrho^* \cdot v}{4} - \frac{v}{3\sigma}\frac{d\varrho^*}{dx}\right]_{x=0} = N_0.$$

Ein Vergleich der Randbedingungen 1. und 2. mit den in § 3 erhaltenen Resultaten, etwa mit den Kurven in Fig. 4 und Fig. 6 zeigt, daß diese Randbedingungen für kleine Drucke ihre Berechtigung verlieren. Schon in dem Bereich, in dem die Messungen von Pose liegen ($2 < \sigma a < 8$), sind die Abweichungen zum Teil erheblich. In noch stärkerem Maße ist das natürlich der Fall für $\sigma a < 2$. Man hat also zu erwarten, daß die auf Grund dieser Randbedingungen errechneten Resultate nur im Bereich größerer σa mit den in § 3 abgeleiteten Beziehungen übereinstimmen. Rechnet man jetzt jedoch N_A^* und N_B^* wirklich aus, so bekommt man überraschenderweise Formeln, die zum Teil selbst für allerkleinste σa eine sehr gute Übereinstimmung ergeben. Pose erhält nämlich auf Grund der oben formulierten Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} N_A^* &= N_0 \cdot \frac{\sigma a}{\frac{4}{3} + \sigma a}\,\dagger\dagger, \\ N_B^* &= N_0 \cdot \frac{\frac{4}{3}}{\frac{4}{3} + \sigma a}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

† Heinz Pose, ZS. f. Phys. **52**, 428, 1928.

†† Das Feld, das Pose berücksichtigt, ist hier natürlich gleich Null zu setzen.

Um die Übereinstimmung mit N_A und N_B zu prüfen, bilden wir $\frac{N_A^*}{N_A}$ und $\frac{N_B^*}{N_B}$. Fig. 7 gibt den Wert dieser Verhältnisse als Funktion von $\alpha = \sigma a$. Die Darstellung zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen N_B^* und N_B für alle Parameterwerte sehr gut ist. Zwischen N_A^* und N_A zeigen sich auch nur für Parameterwerte $\sigma a < 1$ wesentliche Abweichungen, aber selbst für kleinste σa wird der Fehler nie größer als 25 %.

Daß trotz dieser guten Übereinstimmung die Poseschen Grenzbedingungen für kleine Drucke keine physikalische Bedeutung haben, zeigt

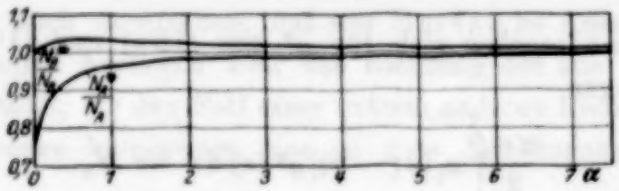


Fig. 7. Vergleich zwischen der Lösung von Pose und der exakten Lösung.

sich deutlich, wenn man versucht, aus den gleichen Grenzbedingungen eine Formel für die Dichte herzuleiten. Dabei ergibt sich nämlich

$$\varrho^* = \sigma \cdot \frac{4 N_0}{v} \cdot \frac{(a - x)}{\sigma a + \frac{4}{3}},$$

für große Werte von σa ist diese Formel nahe zu identisch mit (12). Für $\sigma a = 2$ sind aber die Abweichungen schon sehr erheblich, und wenn sich σ dem Werte 0 nähert bei festgehaltenem a, wird $\varrho^* \equiv 0$, während man $\varrho = \frac{2 N_0}{v}$ erwarten sollte. Daß die Poseschen Grenzbedingungen trotzdem für N_A^* und N_B^* eine so weitgehende Annäherung geben, liegt daran, daß sich die Fehler an beiden Grenzen nach der gleichen Seite hin auswirken und demzufolge $\frac{d\varrho^*}{dx}$ den richtigen Wert behält. Da die Poseschen Gleichungen formal auch für kleine Drucke richtig sind, so behalten natürlich alle Resultate, die Pose mit Hilfe dieser Gleichungen aus seinen Messungen errechnet, ihre Berechtigung.

Die Frage nach den Grenzbedingungen, die bei der Hertzschen Behandlung des Diffusionsproblems anzusetzen sind, läßt sich nun befriedigender in anderer Weise lösen. Es werden ja bei der Formulierung des hier behandelten Problems ganz bestimmte Aussagen über die Verhältnisse an den Grenzen A und B gemacht. Es sollen nämlich

1. keine Elektronen an den Ebenen A und B reflektiert werden,

2. aus der Ebene A pro Zeiteinheit und Flächeneinheit N_0 Elektronen austreten.

Es liegt nun natürlich nahe, auch in der Annäherungslösung zu fordern, daß diese Grenzbedingungen in Strenge erfüllt sind. Die Forderung läßt sich nun sehr leicht erfüllen, wenn man den Näherungsansatz so formuliert, wie es oben geschehen ist. Es ist nämlich 1. und 2. erfüllt, wenn

$$[\overrightarrow{\mathfrak{N}^*}]_{x=0} = N_0,$$
$$[\overleftarrow{\mathfrak{N}^*}]_{x=a} = 0$$

sein soll. Dann ergeben sich für ϱ^* aus (16a) und (16b) die beiden Grenzbedingungen

$$\frac{\sigma v}{2}\int_{-\infty}^{0} \varkappa_1[\sigma(-x)]\,\varrho^*(x)\,dx = N_0,$$

$$\frac{\sigma v}{2}\int_{a}^{+\infty} \varkappa_1[\sigma(x-a)]\,\varrho^*(x)\,dx = 0.$$

Aus (16c) erhielten wir dadurch, daß wir für $\varrho(x)$ setzten $\varrho(x_0) + \left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_{x=0} \cdot (x - x_0)$, die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varrho^*}{dx^2} = 0.$$

Machen wir die gleiche Substitution bei unseren Grenzbedingungen, so wird

$$\left.\begin{aligned}\left[\frac{\varrho^*.v}{4} - \frac{v}{6.\sigma}\cdot\frac{d\varrho^*}{dx}\right]_{x=0} &= N_0,\\ \left[+\frac{\varrho^* v}{4} + \frac{v}{6\sigma}\frac{d\varrho^*}{dx}\right]_{x=a} &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Sie genügen gerade zusammen mit der Differentialgleichung, um ϱ^* eindeutig zu bestimmen. Man erhält

$$\varrho^* = \frac{4N_0}{v}\cdot\frac{\sigma(a-x)+\frac{2}{3}}{\sigma a + \frac{4}{3}}. \tag{19}$$

Man prüft leicht durch Vergleich mit (12), daß diese Formel den Verlauf der Dichte für alle Parameterwerte sehr gut wiedergibt, und daß

ϱ^* für $\sigma = 0$ übergeht in $\frac{2N_0}{v}$, den richtigen Wert für die Vakuumdichte. Für N_A^* und N_B^* ergeben sich die gleichen Ausdrücke wie bei Pose.

Es ist sehr charakteristisch, daß bei der Hertzschen Behandlung des Problems die dritte Randbedingung, die die Verteilung der Elektronen festlegt, explizit keine Berücksichtigung findet. Der Grund dafür geht aus der oben gegebenen anschaulichen Deutung des Hertzschen Ansatzes klar hervor: Über diese Richtungsverteilung ist schon durch die Form des Ansatzes verfügt, und zwar in dem Sinne, daß die Richtungsverteilung jedenfalls nicht sehr von der gleichmäßigen Richtungsverteilung abweicht. Es ist daraus auch zu ersehen, daß der Hertzsche Ansatz, obgleich er explizit gar keine Aussagen über die Richtung der aus A austretenden Elektronen enthält, für den Fall einer extrem anderen Richtungsverteilung für kleine Drucke keineswegs eine so gute Annäherung gewährleisten würde.

Ferner zeigt ein Vergleich der Formeln (17) und (14a), daß die Hertzsche Lösung des Problems wenigstens für größere σa eine bessere Näherung gewährleistet als der Schustersche Ansatz, obgleich beides lineare Näherungsformeln sind.

Nachdem der Vergleich zwischen der Hertzschen Theorie und der strengen Behandlung des Problems zum Abschluß gebracht ist, ist es noch von Interesse, die Resultate der Poseschen Messung einer kurzen Diskussion zn unterwerfen. Pose mißt das Verhältnis N_A^*/N_B^* in Neon und Argon und errechnet aus den gemessenen Werten den auf 1 mm Hg-Druck reduzierten Wirkungsquerschnitt σ_0. Er vergleicht dann die aus den Diffusionsmessungen erhaltenen σ_0-Werte mit den Wirkungsquerschnitten, die Ramsauer nach einer direkteren Methode gemessen hat. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung bei Neon wesentlich besser ist als bei Argon. Bei Neon beträgt der Unterschied etwa 10 %. Bei Argon zeigen zwar auch die Poseschen Kurven das von Ramsauer gefundene Maximum, aber um über 3 Volt verschoben, und die Übereinstimmung der Absolutwerte ist besonders für kleine Voltgeschwindigkeiten sehr viel schlechter. Der Vergleich der Poseschen Formeln mit den Ergebnissen der exakten Theorie zeigt, daß diese Diskrepanzen auf keinen Fall auf die formalen Vernachlässigungen der Hertzschen Theorie zurückzuführen sind. Da die Messungen von Neon und Argon beide im gleichen α-Bereich gemacht wurden ($2 < \alpha < 8$), so sind bei beiden Messungen die geometrischen Verhältnisse genau die gleichen gewesen. Es ist also anzunehmen, daß eine

mangelhafte Realisierung der physikalischen Voraussetzungen, auf denen sich die Theorie aufbaut, sich bei Neon und Argon in der gleichen Richtung ausgewirkt hätte, sofern es sich um Verstöße gegen Forderungen geometrischer Natur handelt (endliche Plattengröße, merkliche Elektronenreflexion, ungleichmäßige Verteilung der Eintrittsrichtungen usw.). Da aber die Abweichungen von den Ramsauerschen Werten bei Neon und Argon gerade nach entgegengesetzter Seite liegen, so darf man wohl schließen, daß die Gründe für die Diskrepanzen tiefer liegen. Bei der Fülle der Möglichkeiten und dem relativ geringen Material hat es einstweilen keinen Sinn, bestimmtere Vermutungen zu äußern.

Danzig, Technische Hochschule, April 1929.

Diffusion der Photolumineszenz bei wiederholten Absorptions- und Ausstrahlungsprozessen.

Von G. A. Gamburzeff in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1929.)

Es wird die durch Diffusion der Strahlung hervorgerufene Veränderung des Abklingungsgesetzes der Photolumineszenz (des sich umkehrenden und des sich nicht umkehrenden Teils) bestimmt. Die Theorie wird auf zwei Fälle angewandt: 1. auf die Resonanzstrahlung mit einer Ausbeute $= 1$, und 2. auf das Leuchten der Uranylsalze. Im ersten Falle finden wir (wie E. A. Milne) eine starke Verzögerung des Leuchtens [Formeln (25), (27), (28), (29), (30), (31)], im zweiten ist jedoch diese Verzögerung sehr gering.

§ 1. Wenn die Absorptions- und Ausstrahlungsspektren einer lumineszierenden Substanz sich auch nur teilweise decken, so wird die von einem Molekül ausgestrahlte Energie von anderen absorbiert und ihrerseits ausgestrahlt. Solche Absorptions- und Ausstrahlungsprozesse können sich viele Male wiederholen. Es entsteht demnach eine eigenartige Diffusion der Photolumineszenz. Eine wesentliche Folge derselben ist die Abnahme des Abklingens des Leuchtens (oder die effektive Zunahme der Lebensdauer des leuchtenden Moleküls bzw. Atoms). Am deutlichsten zeigt sich das bei der Resonanzstrahlung mit einer Ausbeute gleich 1. Eine ausführliche Theorie der Diffusion der Strahlung in letzterem Falle stammt von E. A. Milne*, der die Möglichkeit einer sehr großen Verspätung des Leuchtens nachgewiesen hat.

S. I. Wawilow und W. L. Lewschin** haben auf die prinzipielle Notwendigkeit einer solchen Berücksichtigung der wiederholten Prozesse für Phosphoreszenz und Fluoreszenz hingewiesen, wenn das Ausstrahlungsspektrum selbstumkehrende (d. h. absorbierbare) Teile besitzt. Hier läßt sich ebenfalls eine gewisse Verzögerung des Leuchtens erwarten, die S. I. Wawilow in diesem Falle als Pseudophosphoreszenz bezeichnet.

Die Aufgabe der Photolumineszenzdiffusion vereinfachen wir, indem wir annehmen, daß die von uns untersuchte Substanz in den Grenzen des sich umkehrenden Teils des Ausstrahlungsspektrums einen von der Lichtfrequenz unabhängigen Absorptionsexponenten hat. Als einen speziellen Fall der Theorie finden wir auch das Abklingungsgesetz der Resonanz-

---

* E. A. Milne, Journ. Lond. Math. Soc. **1**, 40, 1926.

** S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **48**, 397, 1928.

strahlung bei einer Ausbeute des Resonanzlichts gleich 1. Das Gesetz des Abklingens wird unter gewissen von E. A. Milne abweichenden Bedingungen äußerst einfach erhalten. Wenn die Photolumineszenz in einer unendlich dicken Schicht in einer in bezug auf die Richtung der vorläufigen Belichtung entgegengesetzten Richtung beobachtet wird, so werden sowohl der Effekt selbst als auch seine Theorie bedeutend vereinfacht. Daher haben wir die Diffusionstheorie der Photolumineszenz hauptsächlich für den Fall einer unendlich dicken Schicht entwickelt.

§ 2. Grundgleichungen. Selbstumkehrende Ausstrahlung. Wir schließen das lumineszierende Mittel zwischen zwei Flächen, $z = 0$ und $z = z_c$, ein. Die Fläche $z = 0$ bestrahlen wir während einer gewissen Zeit T mit Licht von der Intensität J_0. Den Beginn der Zeitablesung verlegen wir auf den Moment der Unterbrechung der Bestrahlung; t ist also während der Belichtung negativ. Das im gegebenen Mittel sich verbreitende Licht zerlegen wir in zwei Teile: 1. in das von der Fläche $z = 0$ zur Fläche $z = z_c$ sich erstreckende Licht, und 2. in das in umgekehrter Richtung gehende. Die auf den Lichtstrom der ersten Richtung bezüglichen Werte bezeichnen wir mit dem Buchstaben r und die der umgekehrten Richtung mit n. Wir bedienen uns folgender Bezeichnungen: J_r und J_n Intensitäten des sich umkehrenden Lichts, das wir auch als Resonanzlicht bezeichnen; i_r und i_n Intensitäten des nichtselbstumkehrenden (nicht absorbierten) Lichts; a Absorptionsexponent der Resonanzlinie; α_r und α_n effektive Absorptionsexponenten, die man in Anbetracht der Diffusivität des Lichtstromes J_r und J_n einführen muß; β, Gesamtausbeute der Photolumineszenz, d. h. das Verhältnis des ausgestrahlten Lichts zum absorbierten im mittleren elementaren Akte; $\beta\gamma$ Ausbeute des Resonanzlichts, und $\beta(1-\gamma)$ Ausbeute der nicht selbstumkehrenden Strahlung; $E\,dz$ die von der Schicht dz in einem gewissen Moment t nach allen Richtungen ausgestrahlte Energie.

Bei Ableitung der Grundgleichungen bedienen wir uns der von mir im Jahre 1923 bei Untersuchung der Farbe des Meeres* benutzten Methode und betrachten die Veränderung der Energien J_r und J_n beim Durchgang durch die Schicht dz:

$$\frac{\partial J_r}{\partial z} = -\alpha_r J_r + \frac{1}{2}\gamma E \qquad (1)$$

und

$$-\frac{\partial J_n}{\partial z} = -\alpha_n J_n + \frac{1}{2}\gamma E, \qquad (2)$$

* G. A. Gamburzeff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 226, 1924.

wo das Glied $\frac{1}{2}\gamma E$ die durch das Leuchten der Schicht dz hervorgerufene Zunahme der Energien J_r und J_n bedeutet.

Bestimmung von E. Jede elementare Schicht dz beginnt vom Belichtungsmoment die Energie des Resonanzteils zu absorbieren. Betrachten wir jetzt das Verhalten der Energie, die von der Schicht dz in einem gewissen Moment t absorbiert worden ist. Ein Teil dieser Energie, welcher der Größe der Ausbeute der Photolumineszenz proportional ist, wird ausstrahlen und man kann annehmen, daß das Abklingen dieser Strahlung nach dem exponentiellen Gesetz vor sich geht:

$$\frac{\beta}{\tau}(\alpha_r J_r + \alpha_n J_n) e^{-\frac{t-t_1}{\tau}} dt_1 \ldots, \tag{3}$$

wo τ die tatsächliche mittlere Dauer des angeregten Zustandes des Moleküls bei gegebener Temperatur, Zähigkeit usw. ist.

Summiert man die im Moment t ausgestrahlte Energie, die von den in der Schicht dz absorbierten Energieteilen in sämtlichen Zeitmomenten (t_1) vom Beginn der Belichtung bis t erhalten wird, so bekommen wir als Resultat offenbar E. Es ist also:

$$E = \frac{\beta}{\tau}\int_0^t (\alpha_r J_r + \alpha_n J_n) e^{\frac{t_1-t}{\tau}} dt_1. \tag{4}$$

Im weiteren nehmen wir angenähert an, daß bei jeden z und t:

$$\alpha_r = \alpha_n = \Theta\alpha, \quad \text{wo} \quad \Theta = \text{const}. \tag{5}$$

Mit größter Genauigkeit wird die Bedingung (5) für eine unendlich dicke Schicht während ihrer Belichtung mit parallelen Lichtstrahlen erfüllt werden, die auf die Schichtoberfläche unter solch einem Winkel fallen, daß ihr effektiver Absorptionsexponent dem effektiven Absorptionsexponenten des von einem gegebenen Mittel ausgestrahlten diffusen Lichts gleich ist. Angenähert kann man annehmen, daß infolge der Ausstrahlung die Diffusivität und nach Unterbrechung der Bestrahlung der Wert Θ (unter den Bedingungen einer vorläufigen Bestrahlung) unverändert bleiben. Die Zahlenwerte Θ, die der Bedingung (5) entsprechen, werden wir weiter unten bestimmen. Ferner nehmen wir an, daß die Dauer der anregenden Bestrahlung T gegenüber τ entweder sehr klein (1) oder sehr groß (2) ist.

Bei Einführung des E-Wertes in das System (1) und (2) und unter der Annahme, daß die vorläufige Bestrahlung mit parallelen Lichtstrahlen,

die der Bedingung (5) genügen, ausgeführt worden ist, erhalten wir für den ersten Fall ($T \ll \tau$):

$$J_r = -\frac{1}{\Theta\alpha}\cdot\frac{\partial J_r}{\partial z} + \frac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\tau}\cdot T\cdot J_0 e^{-\Theta\alpha z - \frac{t}{\tau}} + \frac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\tau}\int_0^t (J_r + J_n)\, e^{\frac{t_1 - t}{\tau}}\, dt_1, \quad (6)$$

$$J_n = \frac{1}{\Theta\alpha}\frac{\partial J_n}{\partial z} + \frac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\tau} T J_0 e^{-\Theta\alpha z - \frac{t}{\tau}} + \frac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\tau}\int_0^t (J_r + J_n) e^{\frac{t_1 - t}{\tau}} dt_1. \quad (7)$$

Im zweiten Falle ($T \gg \tau$) erhält das System (1), (2) folgende Form:

$$J_r = -\frac{1}{\Theta\alpha}\frac{\partial J_r}{\partial z} + \frac{1}{2}\beta\gamma(\bar{J}_r + \bar{J}_n) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\tau}\int_0^t (J_r + J_n) e^{\frac{t_1 - t}{\tau}} dt_1 \quad (8)$$

$$J_n = \frac{1}{\Theta\alpha}\frac{\partial J_n}{\partial z} + \frac{1}{2}\beta\gamma(\bar{J}_r + \bar{J}_n) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{2}\frac{\beta\gamma}{\tau}\int_0^t (J_r + J_n) e^{\frac{t_1 - t}{\tau}} dt_1 \quad (9)$$

wo $\bar{J}_r$ und $\bar{J}_n$ die Intensität der stationären Ausstrahlung (des sich umkehrenden Teils) bedeuten, die sich während einer genügend langen Belichtung einstellt.

Die Methode sukzessiver Annäherungen, die man zur Lösung dieser Gleichungen anwenden kann, hat im gegebenen Falle einen deutlichen physikalischen Sinn. Man kann die Photolumineszenzen verschiedener Ordnungen betrachten, indem man unter Ordnung die Zahl der wiederholten Prozesse (angefangen vom Moment der Belichtungsunterbrechung) versteht, als deren Resultat der gegebene Energieteil erhalten wurde. Die Grundphotolumineszenz hat nach dieser Terminologie nullte Ordnung, das von der Absorption der Grundphotolumineszenz erhaltene Leuchten hat erste Ordnung usw.

Demnach ist

$$J_r = \sum_{n=0}^{n=\infty} J_r^{(n)} \quad (10)$$

und

$$J_n = \sum_{n=0}^{n=\infty} J_n^{(n)}, \quad (11)$$

wo (n) die Ordnung der Photolumineszenz bedeutet.

Bei der Auflösung der Systeme (6), (7) und (8), (9) nach der Methode sukzessiver Annäherungen zeigt sich, daß die Differenz einer gewissen n-ten und $(n-1)$-ten Annäherung eine Photolumineszenz n-ter Ordnung darstellt. Demnach erhält man die Werte J_r und J_n nach dieser Methode unmittelbar in Form der Summen (10) und (11).

§ 3. Grundgleichungen. Nichtselbstumkehrender Teil der Ausstrahlung. Da die nichtumkehrende Ausstrahlung nicht absorbiert wird, so ist ihre Intensität gleich der einfachen Summe der von sämtlichen elementaren Schichten dz emittierten Energie:

$$i_r = \tfrac{1}{2}(1-\gamma)\int_0^z E\,dz \tag{12}$$

und

$$i_n = \tfrac{1}{2}(1-\gamma)\int_z^{z_c} E\,dz, \tag{13}$$

wo E durch J_r und J_n mittels der Formel (4) ausgedrückt ist.

§ 4. Stationärer Zustand. Zur Bestimmung der Anfangsbedingungen für den Fall einer unendlich langen vorläufigen Bestrahlung ($T \gg \tau$) muß man den stationären Zustand des Leuchtens untersuchen, was übrigens auch ein selbständiges Interesse beansprucht. Diese Aufgabe ist mit derjenigen identisch, zu der auch die Frage nach der Farbe des Meeres führt; daher entnehme ich unter entsprechender Änderung der Bezeichnung die im weiteren erforderlichen Formeln meiner früheren Arbeit*.

Ist die leuchtende Schicht unendlich dick, so haben wir in einer gewissen Tiefe z von der Schichtoberfläche:

$$\bar{J}_r = J_0 e^{-\vartheta\alpha\sqrt{1-\beta\gamma}\,z}, \tag{14}$$

$$J_n = J_0 A_\infty e^{-\vartheta\alpha\sqrt{1-\beta\gamma}\,z} = \bar{J}_r A_\infty, \tag{15}$$

wo

$$A_\infty = \frac{2-\beta\gamma-2\sqrt{1-\beta\gamma}}{\beta\gamma}$$

der „Reflexionskoeffizient" der unendlich dicken Schicht ist.

Die Intensitäten der nichtselbstumkehrenden Strahlung erhalten wir unter Benutzung der Formeln (12) und (13). Zu dem Zwecke brauchen wir nur die Summe $(i_r + i_n)$, die von z unabhängig ist, zu berechnen:

$$\bar{i}_r + \bar{i}_n = (\bar{i}_r)_{z=0} = J_0\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta\gamma}}-1\right). \tag{16}$$

§ 5. Diffusivitätsgrad der Photolumineszenz. Θ-Wert. In unser ursprüngliches System der Gleichungen (1) und (2) treten die Koeffizienten α_r und α_n ein, die wir im weiteren als einander gleich und von z und t unabhängig annehmen. Wir bestimmen den Wert des Koeffizienten Θ, den wir in diesem Falle haben müssen, und ermitteln

* G. A. Gamburzeff, l. c.

gleichzeitig den Diffusivitätsgrad der Photolumineszenz. Wir berechnen den Lichtstrom (des umkehrenden Teils), der von einer gewissen Schicht dz auf die Flächeneinheit unseres Mittels emittiert wird.

Dieser Lichtstrom ist gleich:

$$\tfrac{1}{2}\gamma E\,dz\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\varphi\, e^{-\frac{\alpha z}{\cos\varphi}}\,d\varphi = \tfrac{1}{2}\gamma E\,dz\,[e^{-\alpha z}+\alpha z\,\mathcal{E}i(-\alpha z)], \quad (17)$$

wo

$$\mathcal{E}i(-\alpha z) = \int_{\infty}^{\alpha z}\frac{e^{-x}}{x}\,dx.$$

Eine Summierung der von sämtlichen Schichten dz von 0 bis ∞ erhaltenen Energien ergibt:

$$J_n = \tfrac{1}{2}\gamma\int_0^{\infty} E\,[e^{-\alpha z}+\alpha z\,\mathcal{E}i(-\alpha z)]\,dz. \quad (18)$$

Wir wenden uns jetzt dem stationären Zustand zu und nehmen an, daß wir die Beleuchtungsrichtung so gewählt haben, daß die effektiven Absorptionsexponenten α_r und α_n der Bedingung (5) genügen:

$$\alpha_r = \alpha_n = \Theta\alpha,$$

und überzeugen uns davon, welche Bedeutung in diesem Falle dem Koeffizienten Θ zuzuschreiben ist.

Die Gleichung (18) kann man bei der Bedingung (5) folgendermaßen ausdrücken:

$$J_n = J_0 A_\infty = J_0(1+A_\infty)\tfrac{1}{2}\beta\gamma\Theta\alpha\int_0^{\infty} e^{-\Theta\alpha\sqrt{1-\beta\gamma}\,z}\,[e^{-\alpha z}+\alpha z\,\mathcal{E}i(-\alpha z)]\,dz, \quad (19)$$

was nach Integrierung zu folgendem Ausdruck führt:

$$\frac{\Theta\sqrt{1-\beta\gamma}}{1+\sqrt{1-\beta\gamma}} = l_n(\Theta\sqrt{1-\beta\gamma}+1). \quad (20)$$

Aus der Gleichung (20) wird der Wert Θ bestimmt. Ihre Lösungen sind: bei $\beta\gamma = 1$, $\Theta = 2$ und wenn $\beta\gamma \to 0$, $\Theta \to 2{,}513$. Es ist interessant, darauf hinzuweisen, daß die Gleichheit: $\Theta = 2$, die wir bei $\beta\gamma$ gleich 1 haben, ein indirekter Ausdruck des Lambertschen Gesetzes über die Reflexion von idealen Diffusionsoberflächen ist, das ebenfalls zu einem Werte Θ gleich 2 führt.

Die Formel (20) bestimmt gleichfalls die Richtung (φ) der Bestrahlung, bei der unsere Formeln für die Intensität des Leuchtens im stationären Zustand Geltung haben. φ befindet sich in den Grenzen

zwischen 60^0 und $67^0\,30'$. Wir bemerken noch, daß die Diffusivität der nichtselbstumkehrenden Ausstrahlung bedeutend größer sein und dem Diffusivitätsgrade einer jeden elementaren Schicht entsprechen wird.

§ 6. Das Abklingen des selbstumkehrenden Teils der Photolumineszenz bei unendlich kurzer vorläufiger Bestrahlung. Die Glieder der Summen (10) und (11) werden sukzessiv berechnet, wenn die Intensitäten des Leuchtens der ersten Ordnung $J_r^{(0)}$ und $J_n^{(0)}$ in dem nach der Unterbrechung der Bestrahlung unmittelbar folgenden Moment bekannt sind. War die Belichtungszeit von sehr kurzer Dauer, so erhält man die Werte $J_r^{(0)}$ und $J_n^{(0)}$ durch Lösung der Gleichungen (6) und (7) bei $t = 0$. Als Resultat finden wir, daß J_r in einer gewissen Entfernung z von der Schichtoberfläche (die wir als unendlich dick annehmen) in Form folgender Reihe zum Ausdruck kommt:

$$J_r = J_0 \frac{T}{\tau} \frac{\beta\gamma}{2} e^{-\Theta\alpha z - \frac{t}{\tau}} \sum_{k=0}^{k=\infty} S_k \left(\frac{\beta\gamma t}{2\tau}\right)^k \frac{1}{k!}, \tag{21}$$

wo

$$S_0 = \Theta\alpha z,$$

$$S_1 = \frac{(\Theta\alpha z)^2}{2!} + \frac{\Theta\alpha z}{2},$$

$$S_2 = \frac{(\Theta\alpha z)^3}{3!} + \frac{(\Theta\alpha z)^2}{2} + \frac{\Theta\alpha z}{2},$$

$$S_3 = \frac{(\Theta\alpha z)^4}{4!} + \frac{(\Theta\alpha z)^3}{4} + \frac{5}{8}(\Theta\alpha z)^2 + \frac{5}{8}(\Theta\alpha z),$$

$$S_4 = \frac{(\Theta\alpha z)^5}{5!} + \frac{(\Theta\alpha z)^4}{12} + \frac{3}{8}(\Theta\alpha z)^3 + \frac{7}{8}(\Theta\alpha z)^2 + \frac{7}{8}(\Theta\alpha z),$$

$$S_5 = \frac{(\Theta\alpha z)^6}{6!} + \frac{(\Theta\alpha z)^5}{48} + \frac{7}{8}(\Theta\alpha z)^4 + \frac{7}{12}(\Theta\alpha z)^3 + \frac{21}{16}(\Theta\alpha z)^2 + \frac{21}{16}(\Theta\alpha z),$$

$$S_6 = \frac{(\Theta\alpha z)^7}{7!} + \frac{(\Theta\alpha z)^6}{240} + \frac{1}{24}(\Theta\alpha z)^5 + \frac{1}{4}(\Theta\alpha z)^4 + \frac{15}{16}(\Theta\alpha z)^3 + \frac{33}{16}(\Theta\alpha z)^2 + \frac{33}{16}(\Theta\alpha z) \quad \text{usw.}$$

Wir machen hier auf eine Eigentümlichkeit des Abklingens der selbstumkehrenden Ausstrahlung J_r aufmerksam. Bei einem genügend großen Werte αz (im durchgehenden Lichte) läßt sich im Anfangsstadium

ein Anklingen oder eine Verspätung des Leuchtens beobachten. Die Bedingung für das Anklingen des Leuchtens ist folgende:

$$\left(\frac{\partial J_r}{\partial t}\right)_{t=0} > 0, \tag{22}$$

was zu der Ungleichheit:

$$\Theta\alpha z > \frac{4}{\beta\gamma} - 1 \tag{23}$$

führt.

Für die Resonanzstrahlung mit einer Ausbeute $\beta\gamma$ gleich 1 muß $\Theta\alpha z$ größer als 3 sein. Dasselbe Anklingen des Leuchtens wird auch in einer Schicht von endlicher Dicke beobachtet werden, jedoch bei einem etwas größeren $\Theta\alpha z$-Werte. Für das durch die Grenzfläche z_c gehende Licht finden wir folgende Bedingung für das Anklingen des Leuchtens:

$$\frac{\beta\gamma}{2}\left[\frac{(\Theta\alpha z_c)^2}{2} + \frac{\Theta\alpha z_c}{2} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4}\, e^{-2\Theta\alpha z_c}\right] > \Theta\alpha z_c. \tag{24}$$

Ist $\beta\gamma = 1$, so erhalten wir $\Theta\alpha z_c > 3{,}16$, d. h. einen dem früher gefundenen angenäherten Wert. Ein Anklingen des Leuchtens werden wir im allgemeinen nur für die umkehrende Linie erhalten und wenn die vorläufige Bestrahlung von genügend kurzer Dauer war.

Betrachten wir jetzt die Energie J_n. Den Wert J_n schreiben wir hier nur für das aus der Oberfläche eines gegebenen Mittels austretende Licht, d. h. für $z = 0$

$$J_n = J_0 \frac{T}{\tau}\, e^{-\frac{t}{\tau}}\, \beta\gamma \left[\frac{1}{4} + \frac{1.3}{2.4}\frac{2}{3!}\left(\frac{\beta\gamma t}{\tau}\right) + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{3}{4!}\left(\frac{\beta\gamma t}{\tau}\right)^2 + \frac{1.3.5.7}{2.4.6.8}\cdot\frac{4}{5!}\left(\frac{\beta\gamma t}{\tau}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{25}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichheit

$$\frac{1.3.5\ldots(2n-3)}{2.4.6\ldots(2n-2)} = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{dx}{(x^2+1)^n} \tag{26}$$

kann man die Formel (25) noch in folgender Weise ausdrücken:

$$J_n = J_0 \frac{T}{\tau}\, e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{2}{\pi\beta\gamma\left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \int_0^\infty \frac{\left(\beta\gamma\frac{t}{\tau} - x^2 - 1\right) e^{\beta\gamma\frac{t}{\tau}\frac{1}{x^2+1}} + x^2 + 1}{x^2+1}\, dx. \tag{27}$$

Ist $\frac{\beta\gamma t}{\tau}$ klein, so kann man sich bequem der Reihe (25) bedienen, ist $\frac{\beta\gamma t}{\tau}$ jedoch groß, so ist die Berechnung mittels graphischer Integrierung

nach Formel (27) einfacher. Ist $\beta\gamma = 1$ und t groß (größer ∞ 25τ), so kann man aus (27) leicht folgende angenäherte Formel erhalten:

$$J_n = J_0 \frac{T}{\tau} \frac{1}{\pi} \left[\frac{1}{\left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/2}} - \frac{1}{\left(\frac{t}{\tau}\right)^{5/2}} \right]. \tag{28}$$

Die für den Fall der Resonanzstrahlung mit einer Ausbeute gleich 1 abgeleitete Formel (28) zeigt eine ungewöhnlich starke Verspätung des Leuchtens, die durch Strahlungsdiffusion bedingt ist. So würden wir z. B. bei $t = 100\,\tau$, wenn wir die wiederholten Prozesse nicht berücksichtigten (d. h. bei Berechnung nach der gewöhnlichen exponentiellen Formel), eine Abnahme der anfänglichen Helligkeit um $2 \cdot 10^{43}$, bei Berechnung nach der vollständigen Formel (28) jedoch eine solche um nur 500 mal beobachten. Demnach wird die Grundphotolumineszenz (der nullten Ordnung) bei Zunahme von t zum unbedeutenden Bruchteil der Photolumineszenz höherer Ordnungen.

§ 7. Das Abklingen der Photolumineszenz (der umkehrenden Linie) bei unendlich langer vorläufiger Bestrahlung. Wir wollen hier nur die einfachsten beiden Fälle betrachten: 1. $\beta\gamma = 1$ und 2. $\beta\gamma \ll 1$. In beiden Fällen führen wir wie auch weiterhin die Formeln für das Abklingen des Leuchtens nur für J_n bei $z = 0$ und $z_c = \infty$ an.

Ist $\beta\gamma = 1$, so finden wir unter Heranziehung der die Anfangsbedingungen bestimmenden Formeln (14) und (15):

$$J_n = 2 J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \left[\frac{1}{2} + \frac{1.3}{2.4} \frac{t}{\tau} + \frac{1.3.5}{2.4.6} \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 \frac{1}{2!} + \frac{1.3.5.7}{2.4.6.8} \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 \frac{1}{3!} + \cdots \right] \tag{29}$$

oder

$$J_n = \frac{4}{\pi} J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^\infty \frac{e^{\frac{t}{\tau} \frac{1}{x^2+1}}}{(x^2+1)^2}\, dx. \tag{30}$$

Für J_n bei großem t/τ kann man analog (28) folgende angenäherte Formel geben:

$$J_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} J_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{31}$$

Die Formel (31) zeigt die Verzögerung des Leuchtens noch deutlicher als die für die Momentbestrahlung abgeleitete Formel (28). Für den bereits angeführten Wert $\frac{t}{\tau} = 100$ nimmt die Anfangshelligkeit nach der ex-

ponentiellen Formel um 2.10^{43} ab, nach der Formel (28) 500 mal und nach der Formel (31) nur etwa 10 mal.

Der zweite Fall, der noch zu untersuchen ist, nämlich der einer geringen Ausbeute $\beta\gamma < 1$, führt zu denselben Anfangsbedingungen wie die Momentbestrahlung.

Die Formeln für das Abklingen des Leuchtens sind offenbar den entsprechenden Formeln für den Fall einer unendlich kurzen vorläufigen Betrahlung analog und unterscheiden sich von ihnen nur durch das Fehlen des Multiplikators t/τ.

§ 8. **Das Abklingen des nichtumkehrenden Leuchtens bei unendlich kurzer und langer vorläufiger Bestrahlung.** Die Berechnung von i_n wird nach den Formeln (12) und (13) vorgenommen, die im Falle einer Momentbestrahlung folgenden Ausdruck ergeben:

$$(i_n)_{z=0} = J_0 (1-\gamma)\beta e^{-\frac{t}{\tau}} \frac{T}{\tau}\left[\frac{1}{2} + \frac{1.3}{2.4}\left(\frac{\beta\gamma t}{\tau}\right) + \frac{1.3.5}{2.4.6}\left(\frac{\beta\gamma t}{\tau}\right)^2 \frac{1}{2!} + \cdots\right], \tag{32}$$

oder

$$(i_n)_{z=0} = 2 J_0 \frac{(1-\gamma)}{\pi} \beta \frac{T}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^\infty \frac{e^{\frac{\beta\gamma t}{\tau}\frac{1}{x^2+1}}}{(x^2+1)^2}\, dx. \tag{33}$$

War jedoch die vorläufige Bestrahlung von unendlich langer Dauer, so finden wir für $\beta\gamma = 1$ offenbar einen Nullwert der Ausstrahlungsintensität, und für $\beta\gamma < 1$ die gleiche Formel wie Formel (32), nur ohne den Multiplikator t/τ.

§ 9. **Anwendung der Theorie der Photolumineszenzdiffusion auf einige Spezialfälle.** Zu den interessantesten Resultaten führt die Theorie bei Resonanzstrahlung mit einer Ausbeute $\beta\gamma = 1$. Auf diesen Fall läßt sich unter gewissen Bedingungen das Resonanzleuchten der Quecksilberdämpfe zurückführen, wo in der Tat eine außergewöhnlich starke Verzögerung des Leuchtens beobachtet wird. Leider sind unter den in unserer Theorie angenommenen Bedingungen keine Versuche ausgeführt worden, und daher ist ein Vergleich der Resultate dieser Theorie mit experimentellen Daten im Augenblick unmöglich. Den Fall des Resonanzleuchtens mit einer Ausbeute gleich 1 haben wir bereits bei Auslegung der Theorie selbst erörtert. Hier wollen wir nur einige Grundformeln, die nachgeprüft werden können, wiederholen.

1. Bei unendlich kurzer vorläufiger Bestrahlung:

$$J_n = J_0 \frac{T}{\tau} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\frac{3}{2}} - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\frac{5}{2}} \right\}. \tag{28}$$

2. Bei unendlich langer, vorläufiger Bestrahlung:

$$J_n = J_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\frac{1}{2}}. \tag{31}$$

Diese Formeln beziehen sich auf die Intensität des Leuchtens in einer unendlich dicken Schicht, wobei wir voraussetzen, daß die Photolumineszenz von derselben Flächenseite ($z = 0$) beobachtet wird, von der die Anfangsbestrahlung ausgeführt worden war. Bei Beobachtung des Resonanzleuchtens im „durchgehenden Licht" kann man, wenn die Dauer der vorläufigen Bestrahlung gegenüber τ nicht lang war, bei genügend großer Schichtdicke ein Anklingen oder eine Verspätung des Leuchtens beobachten. War sie jedoch nur von kurzer Dauer, so ist die Bedingung für das Anklingen

$$z_c > \frac{3{,}16}{\Theta \alpha},$$

wo Θ eine Größe nahe 2 und α der Absorptionsexponent sind.

Betrachten wir jetzt ein anderes Beispiel, und zwar die Photolumineszenz von Uranylsalzen, die von S. I. Wawilow und W. L. Lewschin* untersucht worden ist. In diesem Falle werden wir im Ausstrahlungsspektrum neben einer Resonanzlinie auch Nichtresonanzlinien haben. Die Lichtausbeute zwischen der Resonanzlinie und den nichtselbstumkehrenden Linien ist so verteilt, daß auf den Anteil der Resonanzlinie ein Viertel der ausgestrahlten Energie kommt, während die übrigen drei Viertel auf den Anteil der nichtselbstumkehrenden Linien entfallen (deren Zahl mit bedeutender Energie gleich 3 ist). Demnach ist der Koeffizient $\gamma = \frac{1}{4}$. Die Gesamtausbeute ist bei Zimmertemperatur $\beta = \frac{1}{4}$ und nähert sich beim Sinken der Temperatur der 1. In Fig. 1 ist das Abklingen der umkehrenden Linie für $\beta\gamma = \frac{1}{4}$ (Kurve III) und für $\beta\gamma = \frac{1}{16}$ (Kurve II) bei momentaner Erregung dargestellt. Hier bringen wir auch die Kurve IV für $\beta\gamma = 1$ (Resonanzstrahlung des Quecksilbers) und die gewöhnliche exponentielle Kurve des Abklingens (Kurve I, $\beta\gamma = 0$), die beim Fehlen wiederholter Prozesse (oder bei einer Ausbeute $\beta\gamma$ nahe 0) gelten würde. Bei allen Kurven ist die anfängliche Intensität des Leuchtens (bei $t = 0$) mit 1 angenommen. Aus der Figur

* S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

ist ersichtlich, daß sich die Auslöschungskurven im Falle der Uranylsalze sogar bei einer maximalen Ausbeute $\beta\gamma = \frac{1}{4}$ wenig von der exponentiellen Kurve I unterscheiden. Letzteres zeigt, daß die Diffusion der Photolumineszenz hier keine große Rolle spielt. Den Verlauf der Kurven II und III kann man mit großem Genauigkeitsgrad durch die nachstehende exponentielle Formel ausdrücken:

$$J_n = J_0 \frac{T}{\tau} \frac{\beta\gamma}{4} e^{-\frac{t}{\tau}\left(1-\frac{\beta\gamma}{2}\right)} = J_0 \frac{T}{\tau} \frac{\beta\gamma}{4} e^{-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}}, \qquad (34)$$

bei

$$\beta\gamma = \frac{1}{4}, \quad \tau_{\text{eff.}} = \frac{8}{7}\tau$$

und bei

$$\beta\gamma = \frac{1}{16}, \quad \tau_{\text{eff.}} = \frac{32}{31}\tau.$$

Die Formel (34) ist nur für einen $\beta\gamma$-Wert, der ein Viertel nicht übersteigt, richtig.

Das Anklingen des Leuchtens im Falle der Uranylsalze läßt sich schwerlich beobachten, da die Schicht so dick sein müßte, daß das durch sie hindurchgehende Licht e^{15}mal schwächer werden würde.

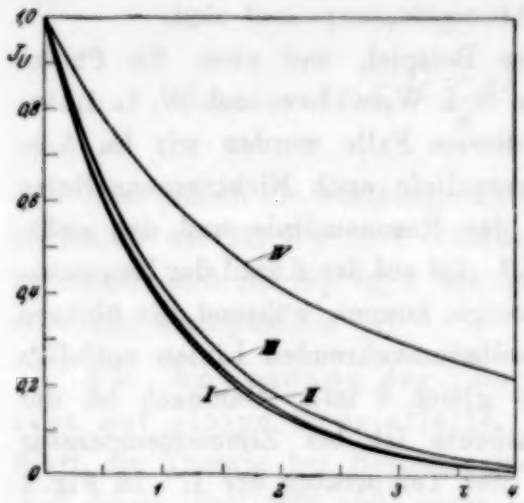


Fig. 1.

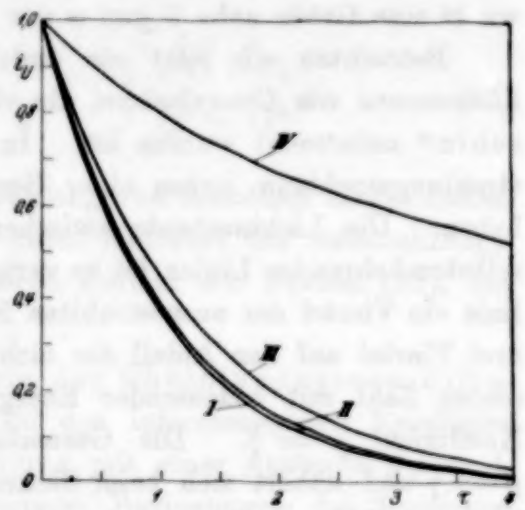


Fig. 2.

Die Rolle der wiederholten Effekte für den nichtumkehrenden Teil des Leuchtens der Uranylsalze ist etwas größer als für die Resonanzlinie, was man bei einem Vergleich der Fig. 1 und 2 beobachten kann. Auf Fig. 2 sind vier Kurven gegeben: Kurve I zeigt das Abklingen des Grundleuchtens (ohne wiederholte Effekte), Kurve II das Abklingen des nichtumkehrenden Leuchtens bei $\beta\gamma = \frac{1}{16}$ und Kurve III dasselbe bei $\beta\gamma = \frac{1}{4}$. Kurve IV entspricht dem Grenzfall $\beta\gamma = 1$ und bezieht sich auf die

Nullintensität des nichtumkehrenden Leuchtens. Dieselbe Kurve stellt das Abklingungsgesetz des Resonanzleuchtens mit einer Ausbeute gleich 1 dar, jedoch bei unendlich langer vorläufiger Bestrahlung.

Die Kurven II und III lassen sich in Form folgender exponentiellen Formel ausdrücken:

$$i_n = J_0 \frac{(1-\gamma)}{2} \beta \frac{T}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}\left(1-\frac{3}{4}\beta\gamma\right)}, \tag{35}$$

woraus die $\tau_{\text{eff.}}$-Werte folgende sind: 1. $\beta\gamma = \frac{1}{4}$, $\tau_{\text{eff.}} = \frac{16}{13}\tau$ und 2. $\beta\gamma = \frac{1}{16}$, $\tau_{\text{eff.}} = \frac{64}{61}\tau$. Die Formeln (34) und (35) zeigen noch, daß bereits bei $t = 0$ das Verhältnis $\frac{i_n}{J_n}$ doppelt so groß ist wie dasjenige, welches wir im mittleren elementaren Akte für die von einem unendlich kleinen Volumen ausgestrahlte Energie haben. Diese Verzerrung erklärt sich durch die Nichtabsorbierbarkeit der nichtumkehrenden Linien und wird beim stationären Zustand des Leuchtens noch größer sein.

Das Abklingen nach unendlich langer vorläufiger Bestrahlung haben wir nur für zwei Fälle: 1. $\beta\gamma = 1$ und 2. $\beta\gamma \ll 1$, betrachtet. Das Leuchten der Uranylsalze bei Zimmertemperatur genügt dem zweiten Falle, nach welchem das Abklingen des Leuchtens in der gleichen Weise wie bei unendlich kurzer Belichtung vor sich geht; aus diesem Grunde werden wir den erwähnten Fall keiner speziellen Betrachtung unterziehen

Zum Schluß gestatte ich mir, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit wie auch Herrn Prof. S. I. Wawilow für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Hinweise meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, 3. Miusskaja, 3. Institut für Physik und Biophysik.

Über eine verallgemeinerte zweidimensionale Gibbssche Statistik.

Von **Kulesh Ch. Kar** und **R. Mazumdar** in Kalkutta.

(Eingegangen am 11. März 1929.)

In allen Lehrbüchern über statistische Mechanik werden im allgemeinen zwei grundlegende Methoden gegeben. Die eine stammt von L. Boltzmann, während die andere auf J. Willard Gibbs zurückzuführen ist. Dem theoretischen Physiker ist auch wohlbekannt, daß beide Methoden zum gleichen in der klassischen Physik bekannten Ergebnis kommen. Nun hat unter Anwendung der Boltzmannschen Formel

$$S = k \lg W_{\max} \tag{1}$$

auf eine große Zahl von Molekülen im statistischen Gleichgewicht Planck angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (W) gegeben ist durch

$$W = \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3! \ldots}, \tag{2}$$

wo N die Gesamtzahl der Moleküle und N_1, N_2, ... usw. die Anzahlen der Moleküle im ersten, zweiten usw. Elementargebiet des sechsdimensionalen Phasenraumes bedeuten. Der obige Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit liefert zusammen mit Gleichung (1) sämtliche Formeln der klassischen Physik, versagt aber völlig bei der Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen Strahlung und Materie.

Im Jahre 1924 hat Bose* in seiner klassischen Arbeit über das Strahlungsgleichgewicht einen anderen Ausdruck für W gewählt, nämlich

$$W = \prod_s \frac{(A_s + N_s)!}{A_s!\, N_s!}, \tag{3}$$

wo A_s die Zahl der s-Zellen und N_s die Zahl der Quanten bedeutet, deren Energie zwischen $h\nu_s$ und $h(\nu_s + d\nu_s)$ liegt. Durch Kombination von (3) mit (1) erhält er die bekannte Plancksche Strahlungsformel. Kurz nach dieser Boseschen Arbeit dehnte Einstein** seine Methode auf einatomige Gase aus. Nach dieser Bose-Einsteinschen Statistik kann sich in einer einzelnen s-Zelle jede Zahl von s-Molekülen befinden. Inzwischen haben Fermi*** und Dirac**** im Anschluß an das Paulische

* S. N. Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.
** A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 3.
*** E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.
**** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

Verbot* diese Bose-Einsteinsche Statistik dahin modifiziert, daß nicht mehr als ein Molekül eine einzelne Zelle desselben Typs besetzen kann. So ergibt sich nach Fermi und Dirac

$$W = \prod_s \frac{A_s!}{N_s!\,(A_s - N_s)!}. \tag{4}$$

Diese durch Fermi und Dirac modifizierte Statistik kann verschiedene Erscheinungen erklären**, z. B. das Fehlen eines Beitrags zur spezifischen Wärme in den Metallen durch die Elektronen, Konstanz des Verhältnisses zwischen thermischer und elektrischer Leitfähigkeit usw., was den beiden anderen Statistiken nicht gelingt.

Nun verlangt offenbar der Umstand, daß auf verschiedene Gebiete verschiedene Statistiken angewendet werden müssen, nach einer verallgemeinerten Statistik, die alle die drei oben erwähnten Statistiken umschließt. Ein wichtiger Versuch ist in dieser Richtung von Brillouin*** gemacht worden; nach ihm gilt

$$\lg W = \text{Const} - \sum N_s \lg N_s + \begin{cases} \sum_s (N_s - A_s) \lg (A_s - N_s) & \text{Fermi-Dirac}, \\ \sum_s N_s \lg A_s & \text{klassisch}, \\ \sum_s (N_s + A_s) \lg (A_s + N_s) & \text{Bose-Einstein}. \end{cases} \tag{5}$$

Um $\lg W$ zu berechnen, führt Brillouin eine Konstante a ein, die für alle Molekülarten dieselbe ist. Die physikalische Bedeutung dieser Konstante läßt sich aus der Annahme von Brillouin entnehmen, daß, wenn ein Molekül in einer bestimmten Zelle sitzt, noch der Raum $1 - a$ dieser Zelle für andere Moleküle frei bleibt. Um also auf diese Weise zur Bose-Einsteinschen Statistik zu gelangen, muß Brillouin $a = -1$ annehmen. Es läßt sich nicht recht verstehen, was die physikalische Bedeutung eines negativen a sein sollte, und Brillouins Erklärung über diesen Punkt scheint nicht befriedigend zu sein.

Alle bisher besprochenen Statistiken beruhen auf dem aus der klassischen statistischen Mechanik bekannten Boltzmannschen Prinzip. Die Unterschiede entstehen nur, weil bei den verschiedenen Methoden verschiedene Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeit benutzt werden. Vor kurzem hat Brillouin**** darauf hingewiesen, daß der Unterschied

---

* W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

** Einen vollständigen Bericht gibt E. S. Bieler, Journ. Frankl. Inst., Juli 1928.

*** Léon Brillouin, C. R. **184**, 589, 1927 und auch Ann. de phys. **7**, 315, 1927.

**** Léon Brillouin, l. c.

zwischen den Formeln für die Wahrscheinlichkeit von Planck und Bose daher rührt, daß Planck die Moleküle untereinander identisch setzt, während Bose das außer acht läßt. In der vorliegenden Arbeit wollen wir dagegen einen völlig anderen Gesichtspunkt vertreten. Denn in der klassischen Statistik liefert die Boltzmann-Planckschе Methode das gleiche Ergebnis wie die Gibbssche kanonische Verteilung, obgleich die erste Methode die verschiedenen Moleküle nach ihrer verschiedenen Vorgeschichte unterscheidet, während die Gibbssche Methode kein Merkmal außer der Energie kennt. Wir meinen also, daß dieser Unterschied nicht sehr grundlegender Art sein kann. Wir wollen aber hier auf den wichtigen Umstand hinweisen, daß in der Planckschen Formel, Gleichung (2), die Zahl der Moleküle konstant ist, während die Zahl der Elementargebiete, in denen sie angeordnet werden, unbegrenzt ist. Dagegen ist in der Boseschen Statistik die Zahl der Zellen eines bestimmten Typs begrenzt, während die Zahl der Quanten oder Moleküle unbegrenzt ist*. Wir sind also der Ansicht, daß die Plancksche eine Statistik über Moleküle ist, während die Bosesche eine Zellenstatistik für eine bestimmte Art von Quanten oder Molekülen, über alle Typen summiert, ist.

Wir hoffen, diesen neuen Standpunkt dadurch klarer zu machen, daß wir unsere verallgemeinerte Statistik wirklich entwickeln, dadurch, daß wir die lange bekannte Gibbssche Statistik für Moleküle mit der Gibbsschen Statistik über Elementargebiete, wie sie der eine von uns** 1927 entwickelt hat, verknüpfen. Da jedoch in einem der grundlegenden Sätze von Gibbs ein ernster Dimensionsfehler zu stecken scheint, scheint es ratsam, zunächst die Gibbssche Statistik*** mit den notwendigen Korrektionen neu zu entwickeln, ehe wir zu der neuen Theorie übergehen.

Gibbs**** hat gezeigt, daß der Wahrscheinlichkeitskoeffizient der kanonischen Verteilung die folgende Differentialgleichung befriedigen muß:

$$\sum\left(\frac{dP}{dq_1}\frac{dU}{dp_1}-\frac{dP}{dp_1}\cdot\frac{dU}{dq_1}\right)=0, \tag{6}$$

wo q_1, p_1, ... usw. die Lage- und Impulskoordinaten bedeuten.

---

* Dieser Punkt ist ausführlich von P. Jordan, ZS. f. Phys. **41**, 711, 1927, diskutiert.

** K. Ch. Kar. Phys. ZS. **28**, 300, 1927.

*** Ein Versuch in dieser Richtung ist von Herzfeld (Kinetische Theorie der Wärme, Braunschweig 1925) unternommen worden; aber die verschiedenen Annahmen in seiner Theorie scheinen völlig willkürlich zu sein.

**** J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, 1902, Oxford Press.

Es ist klar, daß eine der Lösungen dieser Gleichungen (6) die Form

$$P = e^{\frac{\psi - U}{\Theta}} \tag{7}$$

hat, wo ψ und Θ Konstante sind.

Nun stellt im sechsdimensionalen Phasenraum das P der Gleichung (7) die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß ein Molekül die Energie U hat. Ist also N_1 die Gesamtzahl Moleküle im Phasenraum 1, so ist die Zahl der Moleküle (ϱ) im Phasenraum 1, die die Energie U haben, gegeben durch

$$\varrho = N_1 e^{\frac{\psi - U}{\Theta}}. \tag{8}$$

Wir haben also

$$\int \varrho \, \Delta\tau = N_1 \int e^{\frac{\psi - U}{\Theta}} \, \Delta\tau, \tag{9}$$

wo $\Delta\tau$ ein unendlich kleines Phasengebiet ist. Wird nun das Integral über den ganzen sechsdimensionalen Phasenraum erstreckt, so haben wir

$$\int \varrho \, \Delta\tau = N, \tag{10}$$

wo N die Gesamtzahl der Moleküle ist. Ferner gilt, wenn Φ der gesamte Phasenraum ist,

$$N_1 = \frac{N}{\Phi}. \tag{11}$$

So erhalten wir aus (9)

$$\int e^{\frac{\psi - U}{\Theta}} = \Phi. \tag{12}$$

Gibbs und andere haben den Wert dieses Integrals in (12) gleich der Einheit gesetzt. Das ist aber angesichts der Tatsache, daß es die Dimension eines Phasenvolumens hat, ganz unmöglich. Ferner wollen wir hier darauf hinweisen, daß $\int \Delta\tau$ unendlich groß, $\int e^{\frac{\psi - U}{\Theta}} \Delta\tau$ dagegen endlich ist. Dies letztere ist das gesamte von den N Molekülen besetzte Phasenvolumen. Es (Φ) ist also nach der Ergodenhypothese der Phasenraum, der von N Molekülen in jedem Augenblick besetzt ist. Wenn wir nun annehmen, daß das von einem Molekül besetzte Volumen h^3 das Zellenvolumen ist, so erhalten wir

$$\Phi = N h^3. \tag{13}$$

Daraus folgt wegen $\Delta\tau = 2\pi\nu\,(2m)^{3/2} U^{1/2} \Delta U$ aus den Gleichungen (12) und (13)

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \frac{\nu}{N h^3} (2\pi m k T)^{3/2}, \tag{14}$$

woraus sich der Plancksche Wert für die freie Energie ergibt*.

* M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl. Berlin 1923.

Wir wollen von jetzt ab die obige Gibbssche Statistik und die von einem von uns* nach Gibbs entwickelte Zellenstatistik die erste bzw. zweite Statistik nennen. Es folgt jetzt die zweite Statistik, die wir kurz skizzieren.

Die Gesamtzahl der s-Zellen im ganzen Volumen des Gefäßes (V) zwischen U_s und $U_s + dU_s$ ist

$$A_s = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} U_s^{1/2} \Delta U_s. \tag{15}$$

Einige von diesen Zellen sind leer, einige enthalten je ein Molekül, während andere je zwei, drei usw. Moleküle enthalten. Und alle diese Zellen, deren Zahl konstant gleich A_s ist, stehen in statistischem Gleichgewicht. Sind also $p_0^s, p_1^s, p_2^s, \ldots$ usw. diese Zahlen, so können wir in der Gibbsschen Form schreiben

$$\left.\begin{aligned} p_0^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{\Theta}}, \\ p_1^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{\Theta}} \cdot e^{-\frac{U_s}{\Theta}}, \\ p_2^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{\Theta}} \cdot e^{-\frac{2U_s}{\Theta}}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wo ψ_s die charakteristische Funktion für die s-Zellen, d. h. die freie Energie pro s-Zelle ist, und Θ der für alle Typen gleiche Temperaturmodul. Wir haben also

$$\sum_{i=0}^{\infty} p_i^s = A_s. \tag{17}$$

Durch Addition aller Gleichungen (16) erhalten wir in Verbindung mit (17)

$$e^{\frac{\psi_s}{\Theta}} = 1 - e^{-\frac{U_s}{\Theta}}. \tag{18}$$

Daher beträgt die gesamte freie Energie des s-Typs

$$\Psi_s = A_s \Theta \lg\left(1 - e^{-\frac{U_s}{\Theta}}\right) \tag{19}$$

und die gesamte freie Energie aller Zellen aller Typen

$$\Psi = \sum_s \Psi_s = \Theta \sum_s A_s \lg\left(1 - e^{-\frac{U_s}{\Theta}}\right), \tag{20}$$

* K. Ch. Kar, l. c.

die Zahl der s-Quanten oder s-Moleküle

$$N_s = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \lambda p_\lambda^s = \frac{A_s}{e^{\frac{U_s}{\sigma}} - 1} \tag{21}$$

und die Energie der s-Moleküle

$$E_s = U_s N_s = \frac{U_s A_s}{e^{\frac{U_s}{\sigma}} - 1}. \tag{22}$$

Es ergibt sich aus den obigen Gleichungen (21) und (22), daß N_s und E_s nicht unabhängige Konstante sind. Sie sind Funktionen von A_s oder U_s [vgl. Gleichung (15)], das für einen einzelnen Typ konstant ist. Daher entspricht das Obige der Boseschen Statistik. In der Einsteinschen Erweiterung der Boseschen Statistik wird die Molekülzahl unabhängig von der Zellenzahl festgelegt. Daher muß in diesem Falle jeder statistische Zustand beiden Statistiken genügen. Nach der ersten ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül die Energie U_s hat, $e^{\frac{\psi - U_s}{\sigma}}$ [vgl. Gleichung (7)]. Nach der zweiten Statistik ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine s-Zelle nur ein Molekül der Energie U_s beherbergt, $e^{\frac{\psi_s - U_s}{\sigma}}$ [vgl. Gleichung (16)]. Daher ist der zusammengesetzte Wahrscheinlichkeitskoeffizient, der die Differentialgleichung (6) befriedigt,

$$P_1 = e^{\frac{\psi_s + \psi - U_s}{\sigma}}. \tag{23}$$

Wir wollen darauf hinweisen, daß dieser Wahrscheinlichkeitskoeffizient nicht gleich dem zusammengesetzten Wahrscheinlichkeitskoeffizient $e^{\frac{\psi_A + \psi_B - U_A - U_B}{\sigma}}$ einer Mischung zweier Gase ist, deren Komponenten die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten $e^{\frac{\psi_A - U_A}{\sigma}}$ bzw. $e^{\frac{\psi_B - U_B}{\sigma}}$ haben. Die Energie des ersteren statistischen Zustandes ist U_s [vgl. Gleichung (23)], während die des letzteren $U_A + U_B$ ist.

Aus Gleichung (7) ergibt sich, daß die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Moleküle, von denen jedes die Energie U_s hat, sich in derselben Zelle befinden, gleich $e^{\frac{2\psi - 2U_s}{\sigma}}$ ist. Das ist offenbar etwas anderes als $e^{\frac{\psi - 2U_s}{\sigma}}$, was die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein Molekül die Energie $2U_s$ hat*. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine

* Ein Molekül der Energie $2U_s$ gehört zu einer anderen Klasse.

Zelle aus der gesamten Zellenanzahl A_s zwei Moleküle aufnimmt, $e^{\frac{\psi_s - 2U_s}{\vartheta}}$. Daher ist der zusammengesetzte Wahrscheinlichkeitskoeffizient in diesem Falle

$$P_2 = e^{\frac{\psi_s + 2\psi - 2U_s}{\vartheta}}. \tag{24}$$

Auf die gleiche Art lassen sich leicht P_3, P_4, ... usw. finden.

Man muß im Auge behalten, daß die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten P_1, P_2, ... usw. die Wahrscheinlichkeit dafür vorstellen, daß eine s-Zelle eine gegebene Zahl von Molekülen mit der Energie U_s aus der gegebenen Molekülzahl (N) aufnimmt. Sind also n_0^s, n_1^s, n_2^s, ... usw. die Anzahl der Zellen ohne, mit einem, mit zwei, drei usw. Molekülen, bei gegebener Molekülzahl, so haben wir

$$\left.\begin{aligned} n_0^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{\vartheta}}, \\ n_1^s &= A_s e^{\frac{\psi_s + \psi - U_s}{\vartheta}}, \\ n_2^s &= A_s e^{\frac{\psi_s + 2\psi - 2U_s}{\vartheta}}, \\ n_3^s &= A_s e^{\frac{\psi_s + 3\psi - 3U_s}{\vartheta}}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Wir wollen hier darauf aufmerksam machen, daß man die Gleichungen (25) auch so deuten kann, daß etwa n_2^s gleich der gesamten Anzahl von s-Zellen (A_s) mal der Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß eine Zelle leer ist ($e^{\frac{\psi_s}{\vartheta}}$) mal der Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Moleküle der ganzen Anzahl N jedes mit der Energie U_s eine einzelne Zelle innehaben ($e^{\frac{2\psi - 2U_s}{\vartheta}}$). Wir haben

$$\sum_{\lambda=0}^{\infty} n_\lambda^s = A_s. \tag{26}$$

Daher folgt aus den Gleichungen (25) und (26)

$$e^{\frac{\psi_s}{\vartheta}} = 1 - e^{\frac{\psi - U_s}{\vartheta}} \tag{27}$$

Ebenso gilt

$$N_s = \sum_{\lambda=1}^{\infty} \lambda n_\lambda^s = \frac{A_s}{e^{\frac{-\psi + U_s}{\vartheta}} - 1} \tag{28}$$

und

$$E_s = \frac{A_s U_s}{e^{\frac{-\psi + U_s}{\Theta}} - 1}. \tag{29}$$

Wir erhalten darum unter Benutzung von Gleichung (15)

$$N = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{U_s^{1/2} d U_s}{e^{\frac{-\psi + U_s}{\Theta}} - 1} \tag{30}$$

und

$$E = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{U_s^{3/2} d U_s}{e^{\frac{-\psi + U_s}{\Theta}} - 1}. \tag{31}$$

Vielleicht ist es überflüssig, darauf hinzuweisen, daß in dieser Gleichung $-\frac{\psi}{\Theta}$ [vgl. Gleichung (14)] gleich dem Einsteinschen α ist. Demnach sind die Gleichungen (30) und (31) die der Bose-Einsteinschen Statistik.

Wenn wir mit Fermi und Dirac annehmen, daß nur ein Molekül in je einer Zelle sitzen kann, so haben wir statt der Gleichungen (25) und (26)

$$\left.\begin{aligned} n_0^s &= A_s e^{\frac{\psi_s}{\Theta}}, \\ n_1^s &= A_s e^{\frac{\psi_s + \psi - U_s}{\Theta}} \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

und

$$n_0^s + n_1^s = A_s. \tag{33}$$

Also aus (32) und (33)

$$e^{\frac{\psi_s}{\Theta}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\psi - U_s}{\Theta}}}. \tag{34}$$

Schließlich erhalten wir aus (32), (34) und (15)

$$N = \sum_s n_1^s = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{U_s^{1/2} d U_s}{e^{\frac{-\psi + U_s}{\Theta}} + 1} \tag{35}$$

und

$$E = \frac{2\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{U_s^{3/2} d U_s}{e^{\frac{-\psi + U_s}{\Theta}} + 1}, \tag{36}$$

die Gleichungen von Fermi und Dirac für die Gesamtzahl und Gesamtenergie der Moleküle oder Elektronen.

Die Entropie wird in unserer verallgemeinerten Statistik folgendermaßen bestimmt:

Gleichung (20) gibt die gesamte freie Energie aller Zellen aller Typen, wenn die Zellenstatistik nicht durch die Molekülstatistik eingeschränkt wird. Man sieht leicht aus der vorangehenden Diskussion, daß im Falle einer solchen Beschränkung, d. h. bei einer zweidimensionalen Statistik die freie Energie aller Zellen durch [vgl. Gleichung (27)]

$$\Psi_1 = \Theta \sum_s A_s \lg (1 - e^{\frac{\psi - U_s}{\Theta}}) \tag{37}$$

gegeben ist. Ebenso ist die freie Energie von N Molekülen

$$\Psi_2 = N\psi. \tag{38}$$

Daher ist die gesamte freie Energie in der verallgemeinerten Statistik

$$\Psi_1 + \Psi_2 = E - ST, \tag{39}$$

wo S die Entropie, T die absolute Temperatur und E die Energie bedeuten. Durch Kombination von (37), (38) und (39) erhält man, wenn man Θ durch kT ersetzt,

$$S = \frac{N\psi}{T} + \frac{E}{T} - k \sum A_s \lg (1 - e^{\frac{\psi - U_s}{kT}}), \tag{40}$$

die Entropie der Bose-Einsteinschen Statistik. Vernachlässigen wir die Eins gegen $e^{\frac{\psi - U_s}{kT}}$, so erhalten wir

$$S = -\frac{N\psi}{T} + \frac{E}{T} + kN. \tag{41}$$

Unter Benutzung der Beziehung $E = {}^3/_2 NkT$ und Einsetzen des Wertes für ψ aus (14) ergibt sich

$$S = kN \lg \left\{ \frac{e^{5/2} V}{Nh^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right\}, \tag{42}$$

die Plancksche Formel*.

Kalkutta, The Physical Laboratory, Presidency College.

---

* M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., S. 208. Berlin 1923.

Über die sprungartige Deformation.

Von **M. Classen-Nekludowa** in Leningrad.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1929.)

Es wurde der Mechanismus des Fließens von Kristallen beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze untersucht. Die Deformation von Steinsalz (reine Schiebung) bei hoher Temperatur wurde mit einem registrierenden Apparat mit 10000facher Vergrößerung gemessen, und es ergab sich, daß die Deformation sprungweise erfolgt, wobei jeder Sprung von der Größenordnung einiger Tausendstel Millimeter ist. Im Intervall zwischen zwei Sprüngen, welches mehrere Sekunden dauern kann, ist die Deformationsgeschwindigkeit gleich Null für den ganzen Kristall. Die sprungartige Deformation hat einen ausgesprochen gesetzmäßigen Charakter und wird von einem Knacken begleitet, welches sehr gleichmäßig erfolgt und an das Ticken einer Uhr erinnert. — Ähnliche Untersuchungen wurden auch an Metallen ausgeführt. Eine sprungartige Deformation wurde bei ein- und polykristallinem Messing und bei polykristallinem Aluminium beobachtet. Das Bild der Deformation für Ein- und Polykristalle erwies sich als gleich und identisch mit dem für Steinsalz gefundenen. Gleichzeitig wurde die Mikrostruktur des deformierten Probekörpers untersucht und gefunden, daß sich im Einkristall in der Ebene der Schiebung eine polykristalline Zone ausbildet. — Beim Dehnen flacher Duraluminiumprobekörper wurde die Entstehung von Gleitlinien (Lüderslinien) beobachtet, welche Erscheinung ebenfalls von einem Knacken begleitet ist.

P. Ehrenfest und A. Joffe beobachteten 1924 folgende Erscheinung. Wird ein Steinsalzkristall bei etwa 450° durch Schiebung deformiert, so wird der Prozeß der plastischen Deformation von einzelnen knackenden Lauten begleitet, welche sehr gleichmäßig sind und an das Ticken einer Uhr erinnern. Dieselbe Erscheinung wurde auch beim einkristallinen Zink bei Zimmertemperatur beobachtet.

Ende 1925 wurde eine systematische Erforschung dieser Erscheinung angefangen. Untersucht wurde zuerst Steinsalz*, dann zeigte es sich aber als bequemer, mit ein- oder polykristallinem Messing** (70 % Cu) zu arbeiten.

Der Untersuchung wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß jedes Knacken eine bestimmte elementare Verschiebung im Kristall in einer oder sogar mehreren kristallographischen Gleitebenen begleitet, daß also die plastische Deformation nicht kontinuierlich erfolgt (wie etwa das

* M. Classen-Nekludowa, Journ. d. russ. Phys. Ges. **59**, 1927.

** M. Classen-Nekludowa, ebenda **60**, 1928.

Fließen einer zähen Flüssigkeit), sondern aus einzelnen Sprüngen — Reckungen —, die im Augenblick des Knackens vor sich gehen, besteht.

Um eine solche sprungartige Deformation zu beobachten, mußte man zu einer sehr stark vergrößernden Registriervorrichtung greifen. Die übliche Vergrößerung (150 bis 200 mal) ergab eine kontinuierliche Kurve, und erst bei einer 10000fachen Vergrößerung wurde eine scharfe sprungartige Deformationskurve beobachtet (Fig. 2). Die Annahme, daß das Knacken mit einer sprungartigen Deformation im Zusammenhang steht, wurde also bestätigt.

Fig. 1 zeigt die in der vorliegenden Arbeit verwendete Anordnung. Der Kristall (*a*), welcher eine zylindrische Form hatte, wurde mit Zement in die gut aneinanderliegenden Backen (*b* und *c*) eingekittet und festgeschraubt. Die eine Backe (*b*) blieb unbeweglich, die andere (*c*) wurde mit einer Stange (*d*), welche die horizontal angelegte Kraft übertrug, verschoben, so daß eine Schiebung eines Teiles des Kristalles gegen den anderen in der Mitte des Kristalles stattfand.

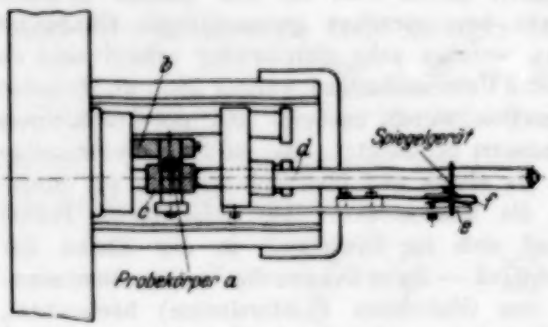


Fig. 1.

Zur Schaffung eines optischen Hebels mit einer 10000fachen Vergrößerung wurde der Spiegel nicht an einem Prisma befestigt, sondern an der Stange *e*, welche mit einer Feder (*f*) an die Stange *d* gedrückt wurde. Die Stange *e* und mit ihr der Spiegel drehen sich bei horizontaler Verschiebung der Stange *d* ohne Gleiten. Ist der Abstand zwischen dem Schirm (auf welchem die Verschiebungen registriert werden) und dem Spiegel gleich 5 Meter und der Durchmesser der Stange *e* 1 mm, so gelangt man zur notwendigen Vergrößerung 1 : 10000*.

Zurzeit wurde folgendes festgestellt: 50 % aller Versuche mit Steinsalz und 100 % der Versuche mit dem polykristallinen Messing ergeben, daß die Deformation sprungweise, nicht als ein kontinuierliches Fließen (vertikale Teile der Kurve in Fig. 2) erfolgt. Im Intervalle zwischen zwei benachbarten Sprüngen ist die Deformationsgeschwindigkeit V gleich Null für den ganzen Kristall (horizontale Teile der Kurve Fig. 2).

* Da die Geschwindigkeit der Deformation in sehr weiten Grenzen variiert, wurde von einer automatischen Registrierung abgesehen. Die Punkte wurden mit der Hand eingetragen, die Zeit mit einer Stoppuhr gemessen.

Sprünge der Deformation um 5 bis 6 μ (entspricht einem Sprung um 50 bis 60 mm auf dem Schirm) entstehen momentan. Große Sprünge (160 bis 200 μ) treten in Intervallen von etwa 1 bis 5 sec auf. Beim Messing wird die Deformation nicht immer von lautem Knacken wie bei NaCl begleitet. In diesen Fällen war die sprungartige Deformation nur an den Sprüngen des Lichtzeigers zu bemerken. Die Sprünge werden gewöhnlich nicht sofort nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze

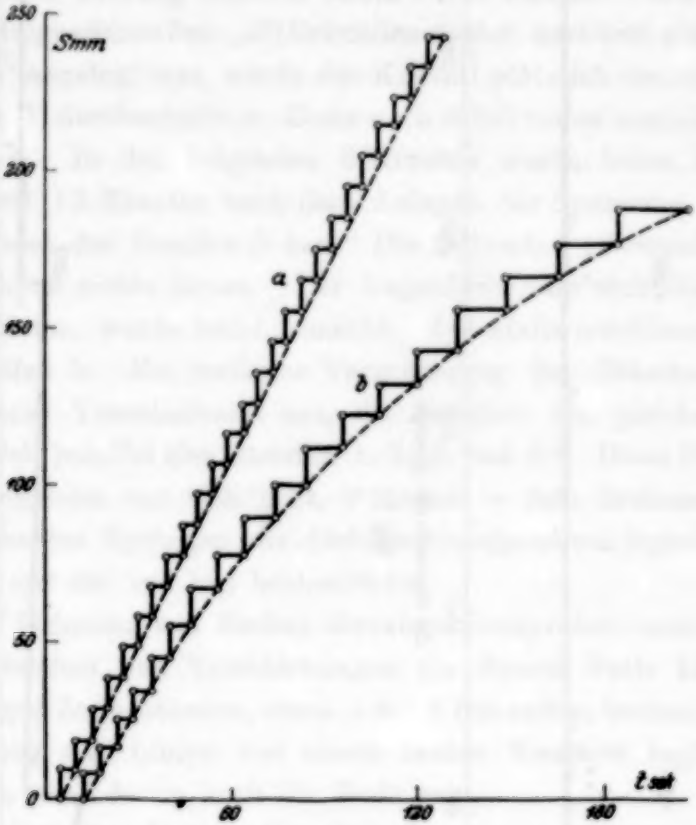


Fig. 2.

beobachtet, sondern bei Spannungen, welche etwa eine Hälfte des zeitlichen Widerstandes bei NaCl und ein Drittel bei Messing ausmachen. Dies entspricht aber, nach dem Aussehen der Verschiebung der Kristallteile gegeneinander zu urteilen, noch nicht dem Anfang der Zerstörung.

Die Sprünge lassen sich gut nur in einem bestimmten Temperaturintervall beobachten, so für NaCl von 230° C aufwärts, für Messing von 410° C, für Al von 450° C. Bei tieferen Temperaturen sind die Sprünge so klein, daß sie als kontinuierliches Fließen erscheinen. Bei Temperaturen, welche dem Schmelzpunkt nahe liegen, lassen sich die Sprünge, da sie sehr schnell aufeinanderfolgen, ebenfalls nicht unterscheiden.

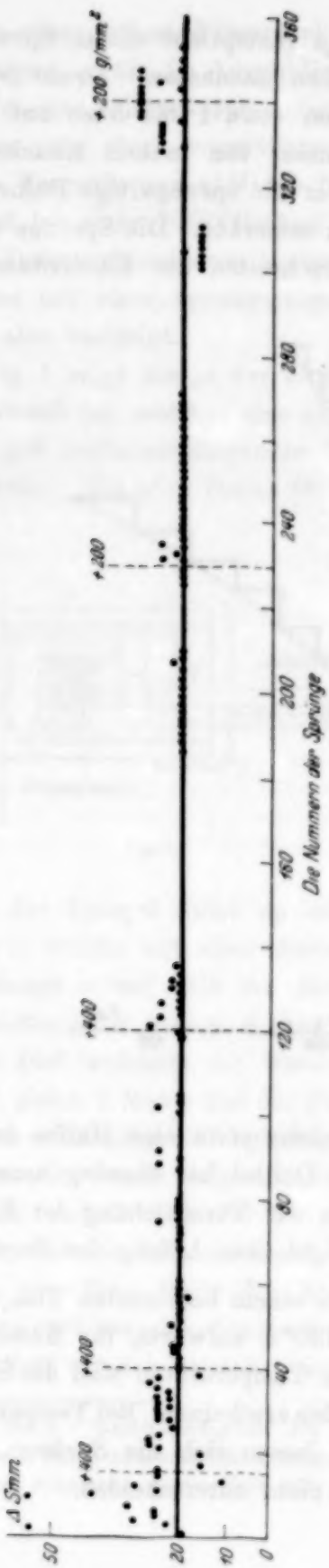

+200 g/mm²
+300
+400
+600
Δ 5mm
50
20
10
0
0
40
80
120
160
200
240
280
320
360
Die Nummern der Sprünge

Fig. 3.

+200 g/mm²
+300
+400
+600
Δ t sek
60
30
10
5
0
0
40
80
120
160
200
240
280
320
360
Die Nummern der Sprünge

Fig. 4.

In der Arbeit von Obreimow und Schubnikoff*, „Über eine optische Methode der Untersuchung von plastischen Deformationen in Steinsalz", ist ebenfalls beobachtet worden, daß die Gleitlinien im Steinsalz sprungweise auftreten. Die Erscheinung wurde bei ganz kleinen Zugbelastungen, 70 bis 80 g/mm², sofort nach dem Überschreiten der Elastizitätsgrenze beobachtet. Verfolgt wurde die Deformation bis zum Erscheinen der etwa zehnten Gleitlinie, wobei man noch leicht den Augenblick ihrer Bildung erfassen kann. Die Verfasser beschreiben die Erscheinung folgendermaßen: „20 Sekunden später, nachdem eine Spannung von 78 g/mm² angelegt war, wurde der Kristall plötzlich von zwei Streifen (1 und 2, Fig. 4) durchschnitten. Dann nach 5 Sekunden erschien plötzlich der Streifen 4. In den folgenden 3 Minuten waren keine Änderungen zu beobachten. 13 Minuten nach dem Anlegen der Spannung bildete sich im Kristall noch der Streifen 5 aus. Die folgenden 12 Stunden der Belastung brachten nichts Neues. Der Augenblick, wo sich die Streifen 3 und 6 ausbildeten, wurde nicht bemerkt. Jedenfalls erschienen sie früher als der Streifen 5. Bei weiterer Vergrößerung der Belastung bildeten sich noch mehr Translationen aus, die sämtlich die gleiche Richtung hatten, nämlich parallel den Streifen 1, 3, 4 und 6". Diese Deformation, welche sprungweise vor sich geht, während in dem Zeitraum zwischen zwei benachbarten Sprüngen die Deformationsgeschwindigkeit Null ist, ist identisch mit der von uns beobachteten.

Bei der Dehnung von flachen Duraluminiumproben kann man ebenfalls das Entstehen von Verschiebungen (in diesem Falle Lüderslinien) in regelmäßigen Zeitabständen, etwa 2 bis 3 Sekunden, beobachten, wobei die Entstehung der Linien von einem lauten Knacken begleitet wird. Weiter unten wird davon noch die Rede sein.

Die sprungartige Deformation hat also einen ausgesprochen gesetzmäßigen Charakter. Hält man die Temperatur T und das Zuggewicht P konstant, so ist auch die Größe des Sprunges, ΔS, konstant; für mehrere Zehner nacheinanderfolgender Sprünge variierte die Größe des Sprunges des Lichtzeigers nicht mehr als um 1 bis 2 mm auf dem Schirm (1 mm auf dem Schirm entspricht einer Deformation von 0,1 μ). Ebenso war auch der Zeitraum zwischen zwei benachbarten Sprüngen, Δt, konstant mit einer Genauigkeit von etwa 1 bis 2 sec (Fig. 2, Kurve a; die Abszisse gibt die Zeit in Sekunden an, die Ordinate die Verschiebung des Lichtzeigers in Millimetern). Die Kurve a ist gleich nach dem An-

* J. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927, Nr. 11/12.

legen der Belastung aufgenommen, wobei eine Verfestigung noch nicht eingetreten ist. b ist ein Teil derselben Kurve, wo die Deformation durch Verfestigung verlangsamt wird. Die Sprünge werden seltener, Δt fängt an rasch zu wachsen, bis endlich die Deformation gänzlich aufhört. In einer Reihe von Versuchen wurde festgestellt, daß die Verfestigung nur die Größe von Δt beeinflußt, während ΔS konstant bleibt, daß also das Abflachen der Kurve (angedeutet durch die punktierte Linie) durch eine Vergrößerung von Δt bei $\Delta S = \text{const}$ bedingt ist. Neu angelegte Belastungen rufen eine neue Reihe sich allmählich verlangsamender Sprünge hervor, usw.

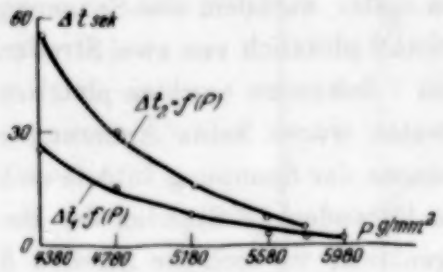


Fig. 5.

Die Fig. 3, 4, 5 geben die Abhängigkeit der Größen ΔS und Δt von der Belastung für polykristallines Messing im ganzen untersuchten Intervall, bis zum Zerreißen des Probekörpers. In Fig. 3 sind längs der Abszissenachse die Nummern der Sprünge von 1 bis 360 aufgetragen, die Ordinate gibt die Größe des beobachteten Sprunges des Lichtzeigers auf dem Schirm. Auf der Kurve sind auch die Punkte vermerkt, wo eine neue Belastung hinzugefügt wurde (jede Belastung gleich 400 bis 200 g/mm²).

Der erste Sprung, welcher von einem Knacken begleitet wurde, wurde in diesem Falle bei einer Belastung von 4380 g/mm² beobachtet. Der Versuch wurde kurz vor dem Zusammenbruch bei einer Belastung von 5980 g/mm² beendet. Wie aus der Kurve Fig. 3 ersichtlich ist, ist die Größe von ΔS in der ersten Zeit nach dem Anlegen der Belastung sehr veränderlich, aber schon nach dem 40. Sprung wird ΔS konstant gleich 21 mm, und verändert sich nur in sehr engen Grenzen während der Deformation. Eine Reihe von Versuchen mit Messing und Steinsalz führen zu dem Schluß, daß ΔS seinen ursprünglichen Wert bei verschiedenen Belastungen behält, daß also $\Delta S = f(P) = \text{const}$. Es ist noch zu bemerken, daß in die Fig. 3 die großen Sprünge, welche jede Vergrößerung der Belastung begleiten, nicht eingetragen sind. Ein solcher großer Sprung setzt sich immer aus einer Summe gewöhnlicher, kleiner Sprünge, $\sum \Delta S$, zusammen. Einen einzigen Sprung ΔS konnte man zuweilen erhalten, wenn man die Belastung (einerlei ob bei Messing oder Steinsalz) um etwa 80 g/mm² vergrößerte. Eine kleinere Vergrößerung der Belastung als 80 g/mm² unmittelbar nach einem Sprunge rief keinen neuen Sprung hervor, aber schon ein leichtes Berühren des Hebels mit

dem Finger, 1 bis 2 Sekunden bevor die Zeit Δt verflossen war, gab Anstoß zu einem vorzeitigen Sprung von derselben Größe ΔS.

Die Abhängigkeit der Größe Δt von der angelegten Belastung ist in Fig. 4 gegeben. Die Kurve ist analog der Kurve Fig. 3 für denselben Messingprobekörper, nur daß die Ordinate die Werte von Δt in Sekunden angibt. Die Kurve ist komplizierter als die Kurve Fig. 3 und weist große Veränderungen von Δt beim Anlegen neuer Belastungen auf.

Auf die Form der Kurve übt außerdem noch die Verfestigung einen Einfluß aus (aufsteigende Äste der Kurve). Die Kurve b (Fig. 2) illustriert den Einfluß der Verfestigung auf die Größen Δt und ΔS bei konstanter Belastung P. Wie schon gesagt wurde, ruft die Verfestigung eine Vergrößerung von Δt hervor, während ΔS konstant bleibt. Eine derartige durch die Verfestigung bedingte Vergrößerung von Δt bei $P = \text{const}$ ist auf den aufsteigenden Ästen der Kurve Fig. 4 bemerkbar, welche dem Zeitraum zwischen zwei Momenten der Vergrößerung der Belastung entsprechen. Unmittelbar kann man die Abhängigkeit $\Delta t = \varphi(P)$ erhalten, wenn man auf Grund der Kurve Fig. 4 eine neue Kurve aufzeichnet, welche entweder nur die maximalen oder die minimalen Werte von Δt als Funktion von P darstellt (Fig. 5). Die Abszissenachse gibt die Belastung pro Flächeneinheit an, die Ordinate die den Belastungen entsprechenden maximalen (Δt_2) und minimalen (Δt_1) Werte von Δt aus der Kurve Fig. 4. Der Gang der Kurven $\Delta t_1 = \varphi_1[P]$ und $\Delta t_2 = \varphi_2[P]$ zeigt, daß bei Annäherung an den Augenblick des Zusammenbruchs der Probe die Sprünge öfter erfolgen, die Größe von Δt stark abnimmt.

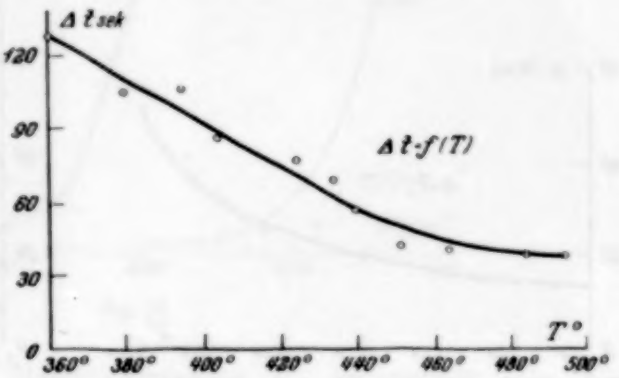


Fig. 6.

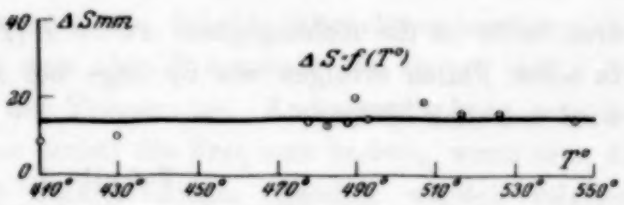


Fig. 7.

Die Kurve Fig. 4 zeigt, daß für eine bedeutende Verlangsamung der Deformation durch Verfestigung am Anfang des Versuches (Belastung 4380 g/mm²) nur 12 Sprünge nötig sind, wobei Δt von 25 bis zu 55 Sekunden anwächst, also um 120 %. Am Ende des Versuches (Be-

lastung 5980 g/mm²) rufen 110 solche Sprünge eine Vergrößerung von Δt von 3 Sekunden bis 5 Sekunden hervor, also um 67 %.

Betrachten wir jetzt den Einfluß der Temperatur auf den Gang der sprungartigen Deformation.

Wie schon gesagt wurde, gibt es eine obere und eine untere Grenze, außerhalb welcher die sprungartige Deformation, wegen des Zusammenfallens der einzelnen Sprünge, in ein kontinuierliches Fließen übergeht. Diese Grenzen sind in der Tabelle 1 gegeben.

Man muß hervorheben, daß alles, was über die Abhängigkeit Δt und ΔS von der Belastung und Verfestigung gesagt wurde, ebenso wie für Steinsalz auch für ein- und polykristallines Messing gilt. Für diese

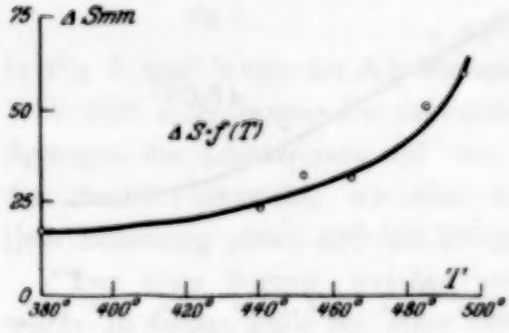


Fig. 8.

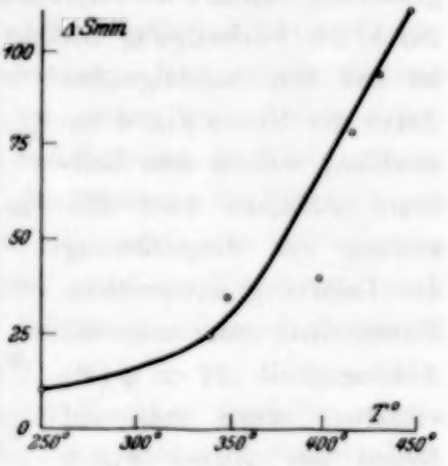


Fig. 9.

drei Stoffe ist die Abhängigkeit $\Delta t = F(T)$ (Fig. 6) ebenfalls identisch. In allen Fällen erfolgen die Sprünge bei höherer Temperatur öfter, Δt wird merklich kleiner.

Tabelle 1.

Stoff	Untere Temperaturgrenze	Obere Temperaturgrenze
Na Cl	230° C	500° C
Al	450	550
Messing (70 % Cu) . . .	410	550

Die Abhängigkeit der Größe eines einzelnen Sprunges von der Temperatur $\Delta S = \Phi(T)$ ist für Steinsalz und Messing nicht dieselbe. Während einige Messungen an ein- und polykristallinem Messing die Abhängigkeit $\Delta S = \Phi(T) = \text{const}$ zeigen (Fig. 7), wächst bei Na Cl ΔS mit steigender Temperatur (Fig. 9). In einigen Fällen ließ sich eine

solche Vergrößerung von ΔS bei hohen Temperaturen auch an Messing beobachten (Fig. 8). Die Kurve $\Delta t = F(T)$ fällt aber immer steiler ab, als die Kurve $\Delta S = \Phi(T)$ bei hohen Temperaturen ansteigt. (Die Punkte in den Kurven Fig. 6, 7, 8, 9 sind die Mittelwerte von ΔS und Δt bei verschiedenen Temperaturen. Bei jeder Temperatur wurden 15 bis 20 Sprünge beobachtet und aus ihnen die Werte von ΔS und Δt ermittelt.) Wie schon gesagt wurde, wächst Δt mit der Verfestigung, so daß die Zahl der Sprünge pro Zeiteinheit (die Frequenz der Sprünge) als eine Funktion der Differenz der angelegten Spannung P und der zu

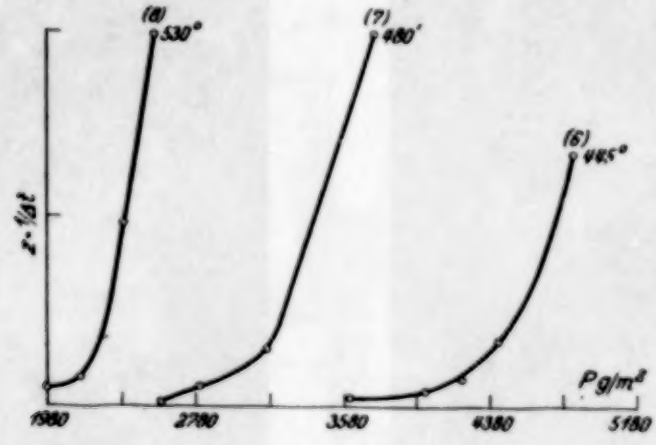


Fig. 10.

dieser Zeit existierenden Elastizitätsgrenze P_0 dargestellt sein kann, $Z = K(P - P_0)$. A. Joffe hatte gezeigt, daß die Elastizitätsgrenze eine Funktion der Temperatur ist, die bei der Schmelztemperatur gleich Null wird ($P_0 = 0$). Hält man also P konstant, so ändert sich Z bei Änderung von P_0, also mit der Temperatur. Andererseits kann man bei konstanter Temperatur ($T = \text{const}$) die Frequenz ändern, wenn man die Belastung P ändert. Mit einkristallinem Messing wurden folgende Messungen ausgeführt. Bei konstanter Temperatur wurde der Kristall so stark belastet, daß schnell nacheinander folgende Sprünge ($\Delta t = 8$ bis 10 sec, $Z = 0{,}1$ Sprung/sec) auftraten. Darauf wurde, ohne die Temperatur zu ändern, die Belastung so weit vermindert, daß die Sprünge verschwanden (bis in 10 Minuten kein Sprung mehr beobachtet wurde). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Kurven 6, 7, 8 der Fig. 10 gegeben, wo die Abhängigkeit der Frequenz $Z = 1/\Delta t$ (Ordinate) von der Belastung (Abszisse) $Z = K(P)_{T^0 = \text{const}}$ eingezeichnet ist. Die Lage der Kurven auf der Fläche zwischen den Koordinatenachsen ist durch den Einfluß der Temperatur und Verfestigung auf die Frequenz Z bedingt.

Die Kurven zeigen, daß, je höher die Temperatur ist, bei desto kleineren Belastungen die Sprünge beginnen. So entstehen z. B. schnelle Sprünge ($\Delta t = 8$ bis 10 sec) bei 445° bei einer Belastung von 4580 g/mm² und bei 530° schon bei 2180 g/mm². Das Aufhören der Sprünge erfolgt bei 530° bei einer Belastung von 1980 g/mm², bei 445° bei 3580 g/mm². Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird die maximale Frequenz erreicht und um so steiler steigt die betreffende Kurve an. Beim Steigen der Temperatur verschieben sich also die Kurven nach links in das

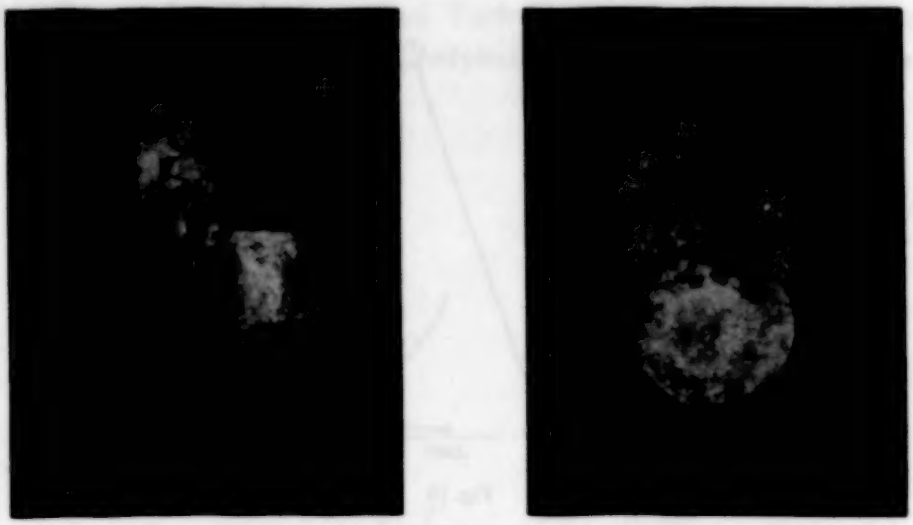


Fig. 11. Probekörper nach der Schiebung.

Gebiet der kleinen Belastungen und steigen steiler an. Es ist auch bemerkt worden, daß nach dem Versuch bei Temperaturen oberhalb 500° C, wo man also eine intensive Rekristallisation erwarten kann, sich die Kurven ebenfalls in das Gebiet der kleineren Spannungen verschieben. Kurven, welchen eine Verfestigung vorangeht, verschieben sich in das Gebiet größerer Spannungen, wie man es auch erwarten konnte.

Das äußere Aussehen einer Messingprobe, welche eine große Schiebungsdeformation erlitten hatte, gibt Fig. 11 in zwei Projektionen wieder. Der Versuch wurde beendet, als die Größe Δt etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ sec erreicht hatte, eine Zerstörung aber noch nicht eingetreten war.

Die mit Messing ausgeführten Versuche erlaubten gleichzeitig auch die Mikrostruktur der deformierten Probe zu untersuchen, ebenso wie den Einfluß der Bearbeitung beim Abdrehen.

In der Fig. 12 ist das Schema des Schliffes eines Messingeinkristalles abgebildet, welcher eine Schiebungsdeformation erfahren hatte. Die Probe

ist nicht zerstört. Der mittlere Teil jeder verschobenen Hälfte besteht aus einem Einkristall; längs der Schnittebene AB entstand eine polykristalline Zone. An der breitesten Stelle, wo die Probe noch nicht zerrissen ist, ist diese Zone 0,6 bis 1,0 mm breit, dringt also in jede Hälfte des Kristalles etwa um 0,5 mm ein. An den Stellen des primären Risses, wo größere Kristalle entstehen, ist die Tiefe der körnigen Struktur nur 0,075 bis 0,1 mm. Von diesem Teil des Kristalles ist eine Mikrophotographie hergestellt (Fig. 13) worden. Die kleinen Kristallgruppen

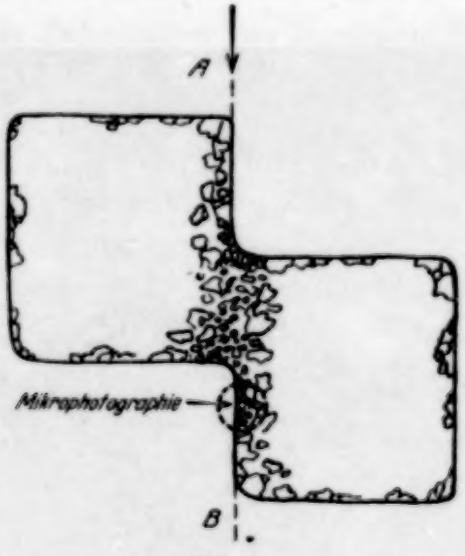


Fig. 12.

an den Rändern der Probe (Fig. 12) entstehen bei der Bearbeitung der Probe auf der Drehbank. Die maximale Eindringung erfolgt immer an dem Querschnitt des Zylinders, wo die Probe mit dem Drehstahl abgeschnitten wird. Die kleinkristalline Schicht hat hier eine Dicke bis zu 0,09 mm. An der Seitenoberfläche des Zylinders ist die Schichtdicke nur 0,05 bis 0,06 mm. Es wird eine große Zahl von Zwillingen beobachtet. Die Verteilung der Kristalle ist aus Fig. 12 ersichtlich. Die Entstehung einer solchen körnigen Struktur in den stark deformierten Gebieten des Monokristalles ist nicht die Folge einer mechanischen Zertrümmerung, sondern eines Rekristallisationsprozesses. In Einkristallen, welche bei Zimmertemperatur deformiert wurden, fehlen Gebiete mit körniger Struktur vollständig. Erhitzt man aber einen solchen Schliff auf 420 bis 450° C und hält ihn eine Stunde bei dieser Temperatur, so entstehen an den Stellen, wo höhere innere Spannungen existierten, kleine Kristalle. Man kann also durch nachfolgende aber gesonderte Ein-

wirkungen der Deformation und Erhitzung das in Fig. 12 gezeichnete Schema erhalten, allerdings (wegen der kürzeren Anlaßzeit) mit nicht so intensiver Rekristallisation.

Was die sprunghafte Deformation von Bi, Sn und Pb betrifft, so kann man bis jetzt noch nichts Bestimmtes darüber sagen; die bisher erhaltenen negativen Resultate lassen sich wahrscheinlich durch die Benutzung (aus technischen Gründen) ungeeigneter Temperaturgebiete deuten. Man kann nur bestimmt sagen, daß an Blei eine solche Erscheinung bei Zimmer- und höheren Temperaturen nicht beobachtet wird.

Fig. 13. Mikrophotographie des deformierten Messingmonokristalls. Oben sieht man die polykristalline Zone, unten einen Teil des ursprünglichen Monokristalls.

Anfang 1928 hat Ing. J. Griasnow im Phys.-Techn. Laboratorium bei der Untersuchung des „Alterns der Metalle" folgende Beobachtung gemacht: Dehnt man einen flachen Duraluminstab z. B. auf einer 5 Ton-Amslermaschine so, daß man der Zerstörung nahe ist, so fängt der Probestab an zu tönen; der Ton entspricht der Länge des Probekörpers. Gleichzeitig entstehen mit dem bloßen Auge sichtbare Lüderslinien. Bei weiteren Untersuchungen stellten wir fest, daß dem Entstehen einer jeden Gleitspur ein ausgesandter Klang entspricht. Bei schnell aufeinanderfolgenden Schiebungen (1 Lüderslinie/sec) fließen die Klänge zu einem gemeinsamen Ton zusammen. Man konnte also die Entstehung der Lüderslinien gleichzeitig sehen und hören. Solche Versuche wurden von uns auch mit

flachen Messingprobestäben ausgeführt, welche aber weder tönten, noch Lüderslinien zeigten. Beim Anwachsen der Deformation bedeckte sich die polierte Oberfläche des Probekörpers mit Vertiefungen und wurde im Augenblick der Zerstörung matt. Man kann also annehmen, daß das Tönen nur mit dem Entstehen lokalisierter Schiebungen verbunden ist.

Das Tönen und also das Entstehen von inneren Schiebungen fängt in frisch ausgeglühtem Duralumin bei einer Spannung von 22 kg/mm² an, der Bruch erfolgt bei 28 kg/mm². In diesem Zeitraum konnte man 120 bis 150 Lüderslinien zählen, während sie sich bildeten.

Über die tönende Deformation von Duralumin findet man Angaben in den Arbeiten von Le Chatelier und Portevin* und Anderson**.

Zusammenfassung.

1. Die plastische Deformation von Steinsalz und von einkristallinem Messing erfolgt bei hoher Temperatur sprungweise.

2. Eine ähnliche Erscheinung wurde an polykristallinem Messing und Aluminium beobachtet.

3. Die sprungartige Deformation hat einen ausgesprochen gesetzmäßigen Charakter.

4. Die Größe der Sprünge ΔS ist bei Steinsalz eine Funktion der Temperatur $\Delta S = \Phi(T)$. Für ein- und polykristallines Messing ist ΔS unabhängig von der Temperatur.

5. Der Zeitraum zwischen zwei benachbarten Sprüngen Δt vermindert sich mit steigender Temperatur wie für Steinsalz so auch für Messing.

6. Die Größe Δt wächst mit der Verfestigung, und die Frequenz der Sprünge kann als Funktion der Differenz der angelegten Spannung und der momentanen Elastizitätsgrenze dargestellt werden.

7. Die Geschwindigkeit der plastischen Deformation wird durch die Frequenz der Sprünge $Z = 1/\Delta t$ und die Größe des einzelnen Sprunges bedingt:

$$V = \frac{\Delta S}{\Delta t} = Z \Delta S = F(P, N)\, \varphi(T),$$

wo P die Spannung, N die Zahl der Sprünge und T die Temperatur ist.

8. In monokristallinen Probekörpern bildet sich längs der Schiebungsfläche eine polykristalline Zone aus.

---

* H. Le Chatelier, C. R. **176**, 507, 1923.

** Anderson, Amer. Soc. Test. Mat. **26** [2], 349, 1926.

9. Die Ursache der Entstehung der polykristallinen Zone ist die Rekristallisation.

10. Die tönende Deformation des Duralumins ist mit dem Entstehen lokalisierter Schiebungen verbunden.

Diese Arbeit gehört zu der Reihe der Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften fester Körper, welche nach einem Vorschlag von Herrn Akad. Joffe ausgeführt werden. Ich spreche meinen tiefen Dank Herrn Akad. A. Joffe für die Leitung der Arbeit und Herrn Prof. N. Dawidenkow für viele wertvolle Ratschläge und für die Erlaubnis aus, die Arbeit in seinem Laboratorium auszuführen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Das Atomgewicht des Heliums.

Von **Aug. Upmark** in Åkarp (Schweden).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1929.)

Das Atomgewicht des neutralen Heliums ist zu 4,001 06 berechnet. Das von Aston beobachtete Atomgewichtsmittel 4,002 16 wird erhalten, wenn nebst dem neutralen Atom negativ geladene He-Ionen als im umgekehrten Verhältnis ihrer Valenzen vorkommend angenommen werden.

In einer früheren Arbeit*, wo ich für einen elektrostatischen Atombau eingetreten bin, wurde das Atomgewicht des Heliums auf 4,000 berechnet. Ich setzte dabei voraus, daß die Elektronenkomplexe des Heliumatoms mit Rücksicht auf die Ladung dieselbe Stellung wie die einfachen Elektronenschichten des Wasserstoffs einnähmen. Wie aber aus den Spektren des Heliums hervorgeht, ist dies nicht genau der Fall, indem jeder vollzählige Komplex aus Elektronenschichten besteht, die etwas verschieden geladen sind. Es ist einzusehen, daß solche Abweichungen das Atomgewicht beeinflussen müssen. Wir sind aber imstande, die erforderlichen Korrektionen zu berechnen.

Zuerst einige Worte über den Bau des neutralen Heliumatoms:

Die Zahl der Elektronen des Wasserstoffatoms ist 907, und diejenige des Heliumatoms also 3628. Nach der Regel $n = 6z + 2$, wo z die Atomnummer ist und n die Zahl der Elektronen jedes vollzähligen Komplexes, enthält dieser beim Helium 14 Elektronen. Dies macht 259 vollzählige Komplexe, die aus je zwei Hauptschichten bestehen, von denen die innere acht und die äußere sechs Elektronen hat. Zu äußerst liegen die zwei „Restelektronen" des Atoms. Aus den Spektralserien des neutralen Atoms (1. System) geht hervor, daß die inneren der genannten Hauptschichten in je zwei nahe aneinander liegende Einzelschichten zerlegt sind, ohne Zweifel eine Wirkung der beiden Restelektronen. Es läßt sich nämlich zeigen, daß bei einer gewissen stabilen Gleichgewichtslage derselben die inneren Hauptschichten in je zwei Einzelschichten mit je vier Elektronen zerlegt werden müssen. Fig. 1 gibt die Lagen einiger der äußeren Komplexe schematisch an. Die Lage der Restelektronen ist mit einer gestrichelten Linie wiedergegeben und 1. Komplex genannt. Die Spektralserien umfassen eine Hauptserie (H. S.) und zwei Nebenserien (1. N. S.

* Aug. Upmark, Eine elektrostatische Theorie des Atombaues. Lund, Lindstedts Univ.-Bokhandel, 1927.

und 2. N. S.). Die Endschichten der Spektrallinien jeder Serie sind durch Doppelpfeile bezeichnet.

Wird die Grenze einer Spektralserie des Wasserstoffs, die in der n-ten Schicht, von außen nach innen gerechnet, ihren Anfang oder ihr Ende hat, mit A_n bezeichnet und die positive Ladung eines Elektrons derselben Schicht mit e_n, und sind die entsprechenden Größen einer m-ten Schicht gleich A_m und e_m, so haben wir

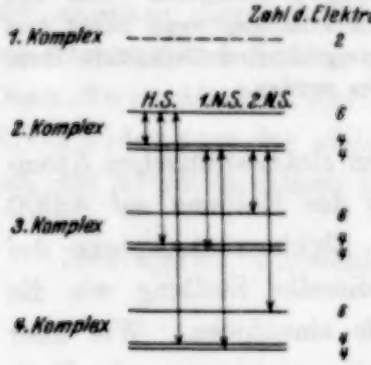


Fig. 1.

$$\frac{e_n}{e_m} = \frac{A^n}{A_m}. \qquad (1)$$

Diese Gleichung bleibt auch für jede Teilserie, die im n-ten bzw. m-ten Komplex eines beliebigen Atoms anfängt oder endet, in Geltung. Sie setzt uns daher instand, aus den berechneten Konstanten von A der verschiedenen Schichten des neutralen Heliumatoms die Elektronenladungen zu ermitteln und dadurch auch das wahre Atomgewicht zu berechnen.

Aus der Gleichung

$$R\left(\frac{1}{x_n^2} - \frac{1}{x_m^2}\right) = A_n\left(1 - \frac{x_n^2}{x_m^2}\right)$$

folgt

$$A_n = \frac{R}{x_n^2}. \qquad (2)$$

x_n bezieht sich auf das erste Glied einer Serie, deren Grenze gleich A_n ist. Wenn also A_n bekannt ist, kann x_n aus Gleichung (2) berechnet werden. Aus der Gleichung

$$A_n\left(1 - \frac{x_n^2}{x_m^2}\right) = \frac{10^8}{\lambda}$$

berechnen sich dann die verschiedenen Werte von x_m.

Aus

$$A_m = \frac{R}{x_m^2}$$

berechnet sich zuletzt die auf das m-te Glied bezogene Grenze von A_m. Die auf diese Weise berechneten und auf das Vakuum reduzierten Werte von A des neutralen Heliumatoms sind nebst den bekannten Werten von A der Hauptserie und der Nebenserien in nachstehender Tabelle aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Konstanten von A des Wasserstoffs angegeben.

Komplex Nr.	Konstanten von A				
	Helium				Wasserstoff
	H. S.	1. N. S.	2. N. S.	Mittel nach Gl. (3) und (4)	Balmersche Serie
2	38 453, 29 503	29 222		33 258	27 419
3	12 745	12 208	15 073	13 589	12 186
4	7 093	6 865	8 011	7 421	6 855
5	4 509	4 392	4 963	4 670	4 387
6	3 117	3 050	3 374	3 208	3 047
7	2 283	2 240	2 441	2 338	2 238
8	1 743	1 715	1 848	1 780	1 714
9	1 375	1 355	1 448	1 402	1 354
10	1 112	1 097	1 165	1 130	1 097

Die Mittel der Konstanten von A des Heliums sind in Übereinstimmung mit dem Bau des Atoms (vgl. die Fig. 1) für den zweiten Komplex aus Gleichung (3) und für jeden der folgenden Komplexe aus Gleichung (4) berechnet.

$$A_2\,(\text{Mittel}) = \frac{6\,(\text{H. S.}) + 4\,(\text{H. S.}) + 4\,(\text{N. S.})}{14}. \tag{3}$$

$$A_N\,(\text{Mittel}) = \frac{6\,(2.\,\text{N. S.}) + 4\,(\text{H. S.}) + 4\,(1.\,\text{N. S.})}{14}. \tag{4}$$

Wenn nun die Mittel von A des Heliums den entsprechenden Werten von A des Wasserstoffs gleich gewesen wären, so würden auch die Werte von e des Heliums denjenigen des Wasserstoffs gleich gewesen sein und also das Atomgewicht des Heliums gleich 4,000 [genauer 3,99986 (siehe unten)]. Die Mittel sind aber größer. Dann ist auch das Atomgewicht größer.

Die beiden Restelektronen haben nun die Ladung

$$L_1 = 2\,E,$$

wo E die Elektrizitätsmenge eines ungeladenen Elektrons bedeutet. Die Elektronen der vollzähligen Komplexe haben die Ladungen

$$L_2 = \frac{14 \cdot 33258}{27419}\,\frac{E}{2^2},\quad L_3 = \frac{14 \cdot 13589}{12186}\,\frac{E}{3^2},\quad L_4 = \frac{14 \cdot 7421}{6855}\,\frac{E}{4^2}\ \text{usw.}$$

Nun haben die Werte von A des Wasserstoffs folgenden Zusammenhang:

$$A_2 \cdot 2^2 = A_3 \cdot 3^2 = A_4 \cdot 4^2 \ldots = 109675.$$

Die Summe der Elektronenladungen ist dann

$$[L] = \left(2 + \frac{14\,[\text{Mittel}]}{109675}\right) E.$$

Die Mittel sind aber nur bis zu $N = 10$ bekannt. Die dann folgenden sind jedoch, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, den entsprechenden Werten von A des Wasserstoffs so nahe gleich, daß diese ohne weiteres benutzt werden können. Wir erhalten dann

$$[L] = \left\{2 + \frac{963152}{109675} + 14\left(\frac{1}{11^2} + \frac{1}{12^2} + \frac{1}{13^2} + \cdots\right)\right\} E$$

oder

$$[L] = 12{,}045\, E. \tag{5}$$

Für den Wasserstoff habe ich früher mit dem Atomgewicht 1,008 gerechnet, werde aber hier den genaueren Wert 1,00778 benutzen. Die Quantität, womit der Kern und die Elektronen des Wasserstoffions ohne Feldladung zum Atomgewicht beitragen, beläuft sich dann auf 0,99695 (für die Berechnung verweise ich auf meine frühere Arbeit).

Ist nun N die Zahl der in einem Atom enthaltenen Wasserstoffatome und M der Teil des Atomgewichts, der der aufgenommenen Feldladung entspricht, so berechnet sich das Atomgewicht A aus der Formel:

$$A = 0{,}99695\, N + M. \tag{6}$$

Für den Wasserstoff erhalten wir also

$$M_H = 1{,}00778 - 0{,}99695 = 0{,}01083.$$

Die Feldladung der Elektronen des Wasserstoffions ist

$$L = 6\left(1 + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \cdots\right) E = 9{,}84\, E. \tag{7}$$

Der Atomgewichtsbeitrag der Gesamtladung des Heliums, den wir mit M_{He} bezeichnen wollen, verhält sich zu demjenigen des Wasserstoffs, M_H, wie 12,045 : 9,84 oder

$$M_{He} = \frac{12{,}045 \,.\, 0{,}01083}{9{,}84} = 0{,}01326. \tag{8}$$

Aus (6) und (8) berechnet sich dann das Atomgewicht des Heliums zu

$$A = 4 \,.\, 0{,}99695 + 0{,}01326 = \underline{4{,}00106}. \tag{9}$$

Ohne Rücksicht auf die vom Bau des Heliumatoms bedingte Veränderung der Feldladung würde die Elektronenladung gleich

$$\left[2 + 14\left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \cdots\right)\right] E = 10{,}96\, E$$

sein. Wenn in (8) 10,96 statt 12,045 eingesetzt wird, findet man $M_{He} = 0{,}01206$ und dann aus (6) $A = 3{,}99986$. Das nach Gleichung (9) berechnete Atomgewicht hat also einen nur um 0,00120 größeren Wert. Ein Fehler von $\pm 0{,}010$ des Wertes von $[L]$, Gleichung (5), macht einen

Fehler von $\pm 0{,}000\,01$ des Wertes von A, Gleichung (9). Da ein so großer Fehler wie $\pm 0{,}010$ in $[L]$ gewiß nicht vorhanden ist, halte ich dafür, daß Gleichung (9) das wahre Atomgewicht des Heliums angibt.

Neuerdings hat Aston* aus seinen spektrographischen Beobachtungen das Atomgewichtsmittel 4,002 16 berechnet. Es kann aber wohl in Frage gestellt werden, ob sich dieses Mittel auf das neutrale Atom allein bezieht. Es scheint mir in der Natur der röntgenspektrographischen Methode zu liegen, daß die Beobachtung nicht auf neutrale Atome beschränkt sein kann, sondern auch negativ geladene Ionen umfassen muß. Diese haben aber größere Atomgewichte als jene. Die Masse eines ungeladenen Elektrons ist gleich $\frac{1}{1834}$ der Masse des Wasserstoffatoms. Das „Atomgewicht" desselben ist also $\frac{1{,}007\,78}{1834} = 0{,}000\,55$. Das einfach negativ geladene He-Ion hat drei Restelektronen** und im übrigen denselben Bau wie das neutrale Atom. Wenn dieses in seine äußerste Schicht ein Elektron aufnimmt, so wird sein Atomgewicht um $3 \,.\, 0{,}000\,55$ erhöht, dem Elektron selbst, seiner positiven Ladung und einer gleich großen vom Kern aufgenommenen negativen Ladung entsprechend. Wenn das Atomgewicht des einfach negativ geladenen Ions mit $A\,\mathrm{I}$ bezeichnet wird, so ist also:

$$A\,\mathrm{I} = 4{,}001\,06 + 3 \,.\, 0{,}000\,55 = 4{,}002\,71.$$

Wenn das neutrale Atom He und das einfach negativ geladene Ion He I in verschiedener Anzahl vorhanden sind, so ergibt das Zahlenverhältnis

$$\mathrm{He} : \mathrm{H\,I} = 1 : 2$$

das Atomgewichtsmittel 4,002 16, d. h. gerade die Astonsche Zahl.

Wahrscheinlich kommen aber auch mehrfach negativ geladene Ionen vor. Das Verhältnis

$$\mathrm{He} : \mathrm{He\,II} = 2 : 1$$

z. B. ergibt gleichfalls genau das Atomgewichtsmittel 4,002 16; ebenso die Verhältnisse

$$\mathrm{He} : \mathrm{He\,I} : \mathrm{He\,II} = 3 : 2 : 1.$$

He I und He II finden sich hier im umgekehrten Verhältnis ihrer Valenzen, wie sie es ja auch tun sollen. Wenn man von der oben berechneten Atomgewichtszahl 4,001 06 des neutralen Atoms und dem Astonschen Mittel ausgeht, zeigt sich, daß für He immer eine genau ganze Zahl er-

* F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 502, 1927.

** Diese liegen in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, dessen Ebene das Ion halbiert und mit einer Oktaederfläche der darunterliegenden Schicht parallel ist.

halten wird, wenn beliebige negativ geladene Ionen als im umgekehrten Verhältnis ihrer Valenzen vorkommend angenommen werden. Außer den oben angeführten geben also folgende Verhältnisse genau die Astonsche Zahl:

$$\mathrm{He} : \mathrm{He\,I} : \mathrm{He\,II} : \mathrm{He\,III} = 16 : 6 : 3 : 2,$$
$$\mathrm{He} : \mathrm{He\,I} : \mathrm{He\,II} : \mathrm{He\,III} : \mathrm{He\,IV} = 47 : 12 : 6 : 4 : 3,$$
$$\mathrm{He} : \mathrm{He\,I} : \mathrm{He\,II} : \mathrm{He\,III} : \mathrm{He\,IV} : \mathrm{He\,V} = 313 : 60 : 30 : 20 : 15 : 12,$$
$$\mathrm{He} : \mathrm{He\,I} : \mathrm{He\,II} : \mathrm{He\,III} : \mathrm{He\,IV} : \mathrm{He\,V} : \mathrm{He\,VI} = 393 : 60 : 30 : 20 : 15 : 12 : 10.$$

Die Atomgewichte der Ionen sind aus folgender Gleichung berechnet:

$$A_n = 4{,}00106 + 3 \,.\, 0{,}00055\, n,$$

wo n die Valenz bedeutet.

Besonders die zuerst angeführten einfacheren ganzzahligen Verhältnisse sind interessant. Sie scheinen mir dafür zu sprechen, daß das hier berechnete Atomgewicht des neutralen Heliums das allein richtige ist.

(Mitteilung aus dem Einsteinturm. Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über Hyperfeinstrukturen in Dublettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten.

Von **H. Schüler** und **H. Brück** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Die durch die Erscheinung von Hyperfeinstrukturen bedingte Einführung neuer Quantenzahlen ergibt die Möglichkeit der Aufstellung neuer Termschemata. Ihre Diskussion wird für den einfachen Fall von Dublettspektren durchgeführt. Man erhält hier in eindeutiger Weise für Thallium den Wert eines neuen für alle Atomzustände konstanten Momentes $i = 1/2$. Ferner werden auch aus den Intensitäten der Hyperfeinstrukturen Rückschlüsse auf die neuen Momente gezogen, die als Kernmomente gedacht sind.

Einleitung. Es ist bekannt, daß die im Spektrum gewisser Elemente auftretenden Hyperfeinstrukturen, wofern es sich bei ihnen nicht um Isotopieeffekte handelt, sich nicht allein durch die Quantenzahlen n, l und j definieren lassen. Versucht man auch für solche Linien ein Termschema aufzustellen, so ist man gezwungen, eine neue Quantenzahl einzuführen. Man hat diese modellmäßig bereits als den (in Einheiten $h/2\pi$ ausgedrückten) Drehimpuls des rotierend gedachten Kernes gedeutet. Plausibel gemacht wird diese Annahme z. B. durch das Auftreten einer Hyperfeinstruktur bei Li^+ *, während eine solche bei dem im äußeren Aufbau völlig gleichen Helium nicht beobachtet worden ist. Bei diesen Spektren ist es unmöglich, etwaige Wirkungen abgeschlossener Elektronenschalen für die Feinstrukturen verantwortlich zu machen, weil nur zwei äußere Elektronen vorhanden sind, deren Wechselwirkung allein die Grobstruktur zu erklären vermag **. Wichtig für eine derartige Deutung der Hyperfeinstrukturen ist vor allem eine Arbeit von Back und Goudsmit ***, in der die Verfasser im Falle des Wismuts sogar einen bestimmten Wert ($^9/_2 \cdot h/2\pi$) für die neue, i genannte Quantenzahl finden.

1. Setzt man in Analogie zu Back und Goudsmit das Moment j des Atoms mit dem Vektor des Kernmomentes i zu einer Resultierenden f, dem nunmehrigen Gesamtimpulsmoment, zusammen (Fig. 1), und zwar so, daß man die verschiedenen diskreten Einstellungsmöglichkeiten von j in

* H. Schüler, Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925; ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927.
** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 429, 1926.
*** E. Back und S. Goudsmit, ebenda **47**, 174, 1928.

der Richtung auf das für alle Atomzustände konstant gedachte i berücksichtigt, so ergeben sich neue Termschemata. Wir stellen diese in der folgenden Fig. 2 für den einfachen Fall dar, daß es sich um Dubletts, speziell um $S_{1/2}$-, $P_{1/2}$-, $P_{3/2}$-Terme handelt, denn es läßt sich voraussehen, daß hier die Verhältnisse besonders einfach sind. Da man von vornherein über den Wert von i nichts aussagen kann, außer daß es eine gequantelte Größe sein soll, sind in den mit den Ziffern II bis VIII versehenen Feldern verschiedene halb- und ganzzahlige Werte von i diskutiert. Dabei stehen links die Bilder der nicht aufgespaltenen Terme, rechts daneben die der aufgespaltenen, die mit den Quantenzahlen f versehen sind ($f = i + m, \geqq 0$, wo $m = j, j-1, \cdots -j+1, -j$ ist). Gleichzeitig sind hier für eine spätere Betrachtung auch die Werte $2f+1$ eingetragen, die die verschiedenen Einstellungsmöglichkeiten des Gesamtmomentes f in einem äußeren Magnetfeld und damit in gewisser Weise das Gewicht des durch f charakterisierten Zustandes angeben. Die Übergänge zwischen diesen Termen liefern die Linien der Hyperfeinstrukturen. Dabei sollen in Analogie zu der für j geltenden Auswahlregel alle die Übergänge erlaubt sein, für die $\Delta f = 0, \pm 1$ noch mit der Zusatzbedingung, daß der Übergang $0 \rightarrow 0$ verboten ist.

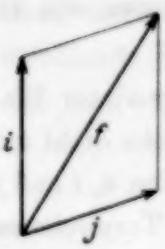


Fig. 1.

2. Unter diesem Gesichtspunkt seien zunächst die Feinstrukturen des Thalliums betrachtet, von denen mehrere experimentelle Daten vorliegen. Es handelt sich um die Linien:

5352 Å.-E. ($^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$),
3776 Å.-E. ($^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$),
2768 Å.-E. ($^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$).

Der Versuch einer Einordnung in ein Termschema ist bereits von Ruark und Chenault* unternommen worden. Diese Untersuchung hat aber dadurch an Wert verloren, daß für die Linien 5352 falsche experimentelle Daten zugrunde gelegt sind. In einer in Kürze erscheinenden Arbeit wird nämlich einer der Verfasser (H. Schüler) zeigen, daß die Linie 5352 aus vier und nicht aus drei Komponenten besteht, und daß gleichzeitig die $\Delta\nu$ zwischen diesen in Übereinstimmung mit Michelson** andere Werte zeigen, als wie sie Ruark und Chenault benutzt haben.

---

* A. E. Ruark und R. L. Chenault, Phil. Mag. **50**, 947, 1925.
** A. A. Michelson, ebenda **34**, 280, 1892.

Den Linien 3776 (drei Komponenten) und 2768 (vier Komponenten) liegen die Messungen von Back* zugrunde. (Die Linie 3776 ist noch ein-

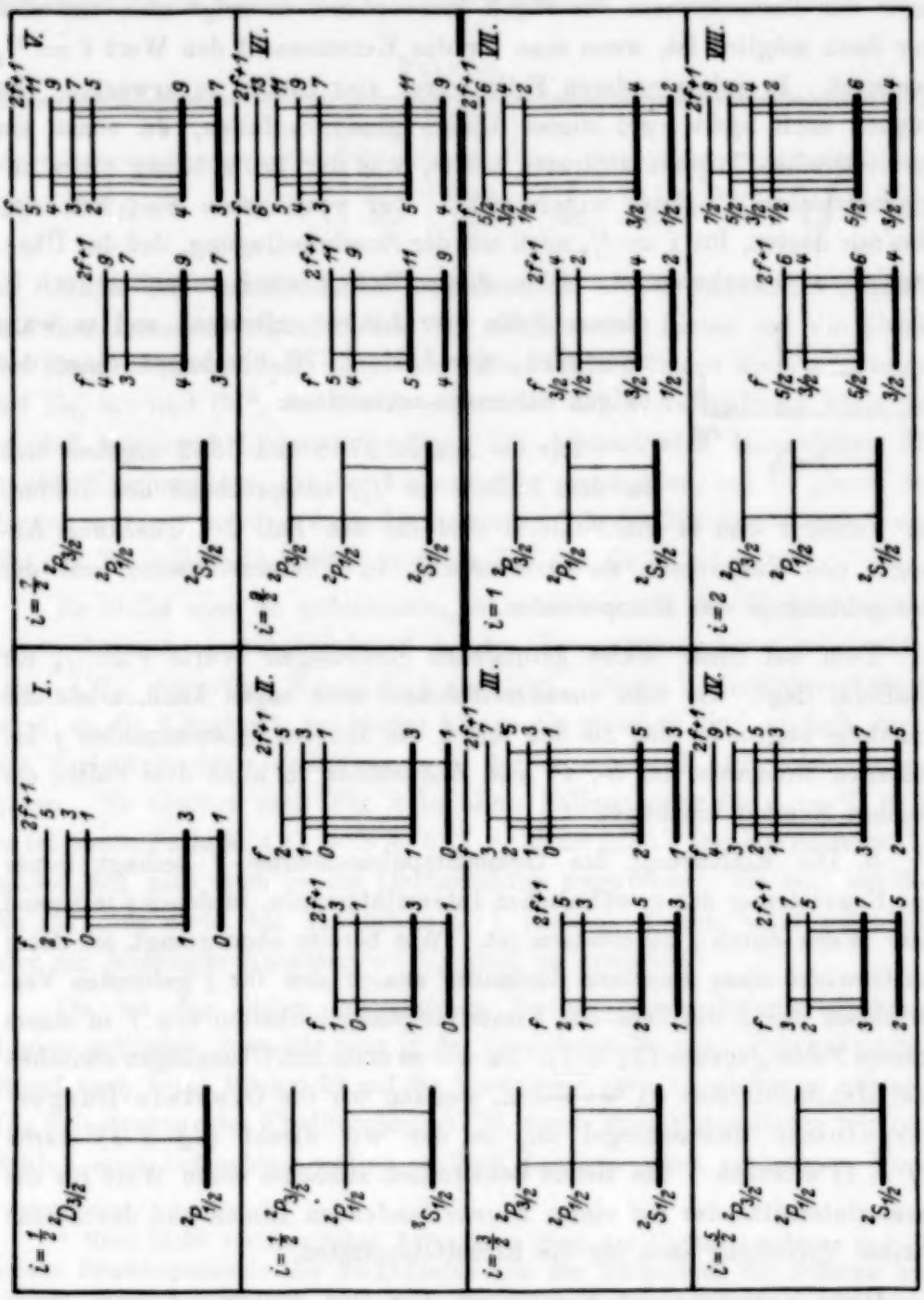


Fig. 2.

mal nachgeprüft worden. Sie stimmt mit Back in den $\Delta\nu$ befriedigend überein. Auf eine gewisse Abweichung in den beiderseitigen Intensitäts-

* E. Back, Ann. d. Phys. 70, 333, 1923.

angaben wird weiter unten noch eingegangen werden.) In Fig. 3 ist die Struktur der Linie 3776 dargestellt. Versucht man nun, diese Linie in eines der Termschemata der Fig. 2 einzuordnen, so zeigt sich, daß dies nur dann möglich ist, wenn man für das Kernmoment den Wert $i = {}^1/_2$ annimmt. In jedem anderen Falle wären vier Linien zu erwarten. Es können auch nicht zwei dieser Linien zusammenfallen, da sonst ein symmetrisches Triplett auftreten müßte, was der Beobachtung eines unsymmetrischen Tripletts widerspricht. Der vorliegende Fall läßt sich also nur deuten, für $i = {}^1/_2$ noch mit der Zusatzbedingung, daß der Übergang $0 \rightarrow 0$ verboten ist. Ohne dieses Verbot würden nämlich auch in diesem Falle vier Linien auftreten, und es wäre unmöglich, der Linie 3776 überhaupt eines der obigen Schemata zuzuordnen.

Fig. 3.

Für die Linien 2768 und 5352 ergeben sich in dem Falle $i = {}^1/_2$, entsprechend den Bildern der Felder I und II (im Felde II sind für den Fall des Thalliums Anfangs- und Endniveaus zu vertauschen), in Übereinstimmung mit der Beobachtung je vier Komponenten.

Dem auf diese Weise gefundenen eindeutigen Werte $i = {}^1/_2$ für Thallium liegt, wie man zusammenfassend noch sagen kann, allein die Annahme zugrunde, daß zu den durch die inneren Quantenzahlen j bestimmten Momenten der S-, P- und D-Zustände in allen drei Fällen ein gleiches Moment hinzutritt.

3. Die Einführung des Gesamtimpulsmomentes f bedingt ferner eine Erweiterung der gewöhnlichen Intensitätsregeln, in denen j in irgend einer Weise durch f zu ersetzen ist. Wie bereits oben gesagt, sei dabei das Gewicht eines einzelnen Zustandes analog den für j geltenden Verhältnissen durch die Zahl der Einstellungsmöglichkeiten von f in einem äußeren Felde gegeben $(2f + 1)$. Da wir es stets mit Übergängen zwischen zwei Mehrfachtermen zu tun haben, wenden wir die Ornstein-Burger-Dorgelosche Summenregel an, in der wir direkt $(2j + 1)$ durch $(2f + 1)$ ersetzen. Sie liefert bekanntlich zunächst einen Wert für die Gesamtintensität der auf einem Niveau landenden Linien und durch eine gewisse Verteilung auch für die Einzelintensitäten.

Diese Verteilung ist unnötig in allen den Fällen, in denen keine verbotenen Übergänge auftreten. Im vorliegenden Schema (Fig. 2) ist diese Voraussetzung bei dem $S_{1/2} - P_{1/2}$-Übergang erfüllt, jedenfalls sobald i den Wert ${}^3/_2$, ${}^5/_2$, ... oder 1, 2 ... annimmt. Hier verhalten sich

also die Gesamtintensitäten der auf den beiden S-Niveaus landenden Linien einfach wie deren Gewichte. Eine Zusammenstellung dieser Zahlen für verschiedene Kernmomente i gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

i	$[1/2]$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	1	2
$2f_1+1 : 2f_2+1 = J_1 : J_2$	3 : 1	5 : 3	7 : 5	9 : 7	11 : 9	4 : 2	6 : 4
	3,0	1,67	1,40	1,29	1,22	2,0	1,5

Unter den vorhergehenden Annahmen ist es nun umgekehrt möglich, aus den Intensitätsverhältnissen der auftretenden Linien auf die Größe der Kernmomente zu schließen. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei Na, Rb und Cs*, wo die P- gegenüber der S-Aufspaltung klein ist, so daß nur zwei Linien auftreten. Die beobachteten Intensitäten der beiden Komponenten, die bei Na und Rb verschieden, bei Cs gleich befunden werden, würden darauf hinweisen, daß die Zusatzmomente i von Na und Rb jedenfalls kleiner sind als das von Cs.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob und wie sich die Einführung des neuen Gesamtimpulsmomentes f in den Intensitäten der Grobstruktur ($S_{1/2} - P_{1/2}$ gegenüber $S_{1/2} - P_{3/2}$) auswirkt. Dieses Intensitätsverhältnis wird, da die S-Zustände bei beiden Linien die gleichen sind, einfach durch das Verhältnis der Gewichtssummen der einzelnen P-Aufspaltungen gegeben. Es beträgt nach Fig. 2 in allen Fällen außer für $i = 1/2$ 2 : 1, in letzterem Falle 9 : 4 (1 + 3 + 5 : 1 + 3) = 2,25. Das Kernmoment $1/2$ müßte sich also auch in der Grobstruktur auswirken. Da man bei den Na-D-Linien stets das Verhältnis 2 : 1 beobachtet hat, wäre jedenfalls hier ein derartiges Kernmoment $1/2$ nicht zu erwarten.

Da bei den bisher betrachteten Feinstrukturen keine verbotenen Linien auftraten, brauchte man in der Ornstein-Burger-Dorgeloschen Regel auch keine Rücksicht auf die Verteilung ihrer Gewichte zu nehmen. Die Feinstruktur der Thalliumlinie 3776, deren Einzelintensitäten wir zum Schluß noch betrachten wollen, enthält dagegen einen verbotenen Über-

* Noch nicht veröffentlichte Aufnahmen eines der Verfasser zeigen, daß die beiden Feinkomponenten der Na-D-Linien von der Aufspaltung des S-Terms herrühren. Bei Cs sind die beiden beobachteten Komponenten nach Jackson (D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. **121**, 432, 1929) ebenfalls auf eine S-Aufspaltung zurückzuführen, so daß anzunehmen ist, daß auch die zwei bei Rb gefundenen Komponenten durch eine solche hervorgerufen werden (A. Fillipow und E. Groos, Naturwissensch. **17**, 121, 1929).

gang ($0 \to 0$). Wenden wir hier das nunmehr gültige Intensitätsschema an, so erhalten wir als Intensitätsverhältnisse der drei auftretenden Linien 8 : 4 : 4 (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2.

	$2f+1$	$P_{1/2}$ 1	3	
$S_{1/2}$	1		4	4
	3	4	8	12
		4	12	

Die Gleichheit zweier Komponenten stimmt mit einer Aufnahme eines der Verfasser befriedigend überein, während Back* bei den entsprechenden Linien das Intensitätsverhältnis 8 : 3 findet. Dieser Unterschied dürfte bei Back aber auf gestörte Entladungsbedingungen (große Strom- und Dampfdichte) zurückzuführen sein.

Auf eine Diskussion der Intensitäten derjenigen Linien, die in der Feinstruktur des $S_{1/2} - P_{1/2}$- und des $P_{1/2} - D_{3/2}$-Überganges auftreten, sei vorläufig verzichtet, da von vornherein nicht zu übersehen ist, ob auch hier die oben benutzte Intensitätsregel in ihrer einfachen Form noch Gültigkeit besitzt.

Eine Erweiterung dieser Ansätze auf eine Deutung der Hyperfeinstrukturen in Triplettspektren wird in Kürze erscheinen. Es zeigt sich, daß man auch hier im besonderen im Falle des Cd zu eindeutigen Aussagen über die Größe des Kernmomentes kommt.

Potsdam, den 18. Mai 1929.

* E. Back, l. c.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Zugversuche an Kristallen aus Kupfer und α-Messing.

Von Frhrn. v. Göler und G. Sachs.

Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1929.)

An Kristallen aus Kupfer und α-Messingen werden Zugversuche durchgeführt und die damit verbundenen Orientierungsänderungen bestimmt. Daraus ergeben sich die geometrischen und die Spannungsverhältnisse bei der Verformung und ihre Abhängigkeit vom Zinkgehalt und von der Kristallorientierung. Die Unterschiede zwischen Messing und Kupfer beruhen im wesentlichen darauf, daß bei Messing ein mit zunehmendem Zinkgehalt wachsender Verfestigungsunterschied zwischen den wirksamen und den anderen Gleitsystemen auftritt. Im Anhang werden die Gitterkonstanten der Legierungen in Abhängigkeit vom Zinkgehalt mitgeteilt.

Die Verformungsvorgänge beim Zugversuch an Kristallen reiner Metalle des kubisch-flächenzentrierten Kristallsystems sind durch eine Reihe eingehender Untersuchungen in den wichtigsten Punkten erkannt worden. Die geometrischen und mechanischen Erscheinungen beim Zugversuch an Aluminiumkristallen konnten mit gewisser Vollständigkeit geklärt und rechnerisch erfaßt werden *. Bei den anderen reinen Metallen, Kupfer, Silber und Gold **, sind wesentliche Unterschiede gegen Aluminium bisher nicht gefunden worden.

Bei den gleichkristallisierenden Mischkristallen konnten dagegen — wenigstens bei Kupferlegierungen — erhebliche Abweichungen festgestellt werden. Besonders gilt das für hochzinkhaltige Kristalle von α-Messing ***. Zwar treten die gleichen kristallographischen Gleitsysteme auf wie bei den reinen Metallen; der Kraftverlauf zeigt jedoch solche Unterschiede gegenüber Aluminium, daß sich die Frage nach dem stetigen Übergang von reinem Kupfer zu den α-Messingen aufdrängte. Die Verhältnisse liegen hier wesentlich verwickelter als bei den bisher eingehender untersuchten Mischkristallreihen (Zink mit bis zu 1 % Cadmium ****, und

* G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 643—667, 1923; (A) **108**, 28—51, 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927; ZS. f. techn. Phys. **8**, 586—595, 1927; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927; J. Weerts, Diss. Techn. Hochsch., Berlin 1929.

** C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289—296, 1926.

*** C. F. Elam, ebenda (A) **115**, 148—166, 1927; M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928; **51**, 321—327, 1928.

**** P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1925.

Aluminium mit Zink bis zu 15 %*), bei denen sich der wachsende Zusatz des zweiten Bestandteils hauptsächlich nur in einer anfänglichen Erhöhung des Gleitwiderstandes auswirkt.

Mehr noch als die Bestimmung der Streckgrenzen und der Verfestigungskurven interessierten im vorliegenden Falle die Verhältnisse bei der Ablösung des anfänglich wirksamen Gleitsystems durch ein zweites. Aluminium- und Messingkristalle unterscheiden sich nämlich hauptsächlich darin, daß bei Messingkristallen das wirksame Gleitsystem sich weniger verfestigt als die anderen. Dieser Verfestigungsunterschied ist daran zu erkennen, daß die mit der Dehnung verbundene Orientierungsänderung erheblich über diejenige Lage hinausgeht, bei der zwei Gleitsysteme symmetrisch zur Kraftrichtung liegen.

Bei gleich starker Verfestigung beider Systeme, wie sie bei Aluminium und Kupfer im allgemeinen vorliegt, müssen sich von Erreichung der Symmetrielage ab beide Systeme in gleichem Maße an der weiteren Gleitung beteiligen. Die Orientierungsänderung geht damit sprunghaft in eine andere, zu beiden Gleitsystemen symmetrische Richtung über. Diesen Vorgang kann man sich am einfachsten als eine Zickzackbewegung mit sehr kleinen Wegen abwechselnd auf beiden Gleitsystemen vorstellen. Die verschieden große Verfestigung der beiden Gleitsysteme bei Messing führt dagegen dazu, daß das zweite Gleitsystem verspätet einsetzt und erst von da an seinerseits den Hauptanteil der Verformung trägt. Der weitere Verlauf des Vorgangs scheint einer Zickzackbewegung mit größeren Schritten zu entsprechen.

In der vorliegenden Untersuchung wurden an einer Reihe ausgewählter Kristalle von Kupfer und α-Messingen mit verschiedenem Zinkgehalt (vgl. Tabelle 1) Zugversuche ausgeführt. Gleichzeitig wurde die Orientierung der Kristalle röntgenographisch mit einer über die bisherigen Untersuchungen hinausgehenden Genauigkeit verfolgt.

Sämtliche Kristalle weisen eine verhältnismäßig scharfe Streckgrenze auf. Der von der Orientierung unabhängige Wert der Schubspannung an der Streckgrenze (Fig. 18) steigt hierbei von etwa 0,4 kg/mm² bei Kupfer mit zunehmendem Zinkgehalt zunächst schnell, dann langsam bis auf 1,4 kg/mm² bei den Kristallen mit 72 % Cu (Ms 72). Der Verlauf der Verfestigungskurven ändert sich allmählich von Kupfer zu Messing (Fig. 21). Dabei fällt besonders auf, daß ein der Streckgrenze folgendes Gebiet geringer oder fehlender Verfestigung mit zunehmendem Zinkgehalt

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 143—149, 1925; (A) **115**, 133—147, 1927.

immer länger wird. Bei Kupfer biegt die Verfestigungskurve sehr bald, bei Messing mit 72 % Cu erst bei etwa 20 % Abgleitung aufwärts. In ganz ähnlicher Abhängigkeit vom Zinkgehalt wächst auch die Schwächung des von Anfang an wirksamen Gleitsystems gegenüber den anderen. Der maximale Unterschied (in der Verfestigung des wirksamen und der übrigen Gleitsysteme) liegt bei Kupfer innerhalb der Fehlergrenze (3 %). Mit zunehmendem Zinkgehalt wächst er bis auf etwa 20 % bei Ms 72. Jedoch setzt Gleitung auf dem zweiten System bereits bei Überschreitung der Symmetrielage ein, und zwar mit einem Anteil, der vom Zinkgehalt unabhängig zu sein scheint. Zur Gleitung auf dem ersten System tritt also bei Messingkristallen nach Überschreitung der Symmetralen eine nur wenig zunehmende Beteiligung des zweiten Systems, bis dieses die Hauptrolle übernimmt. Bei weiterer Dehnung strebt die Orientierung allmählich einer symmetrischen Lage zu.

Die Übergänge von den Gebieten vorwiegend erster Gleitung zu denen vorwiegend zweiter und umgekehrt sind bei Ms 72 ziemlich schroff und äußern sich in den Kraft- und Spannungskurven durch scharfe Knicke. Mit abnehmendem Zinkgehalt werden die Übergänge in den Orientierungsänderungen und den Kraftkurven immer mehr verwischt; es liegt also eine allmähliche Veränderung von der „doppelten" Gleitung bei Kupfer zu der „abwechselnden" bei hochzinkhaltigem Messing vor.

Kristallherstellung. Die Kristalle wurden wie früher* durch Heruntersenken eines mit der Schmelze gefüllten Kohlerohres durch einen Ofen in Form 10 mm dicker und etwa 20 cm langer Stäbe gewonnen. Die Ausbeute an guten Kristallen war verhältnismäßig gering, d. h. nur jeder zweite oder dritte Stab bestand auf mehr als 5 cm Länge aus einem den ganzen Querschnitt einnehmenden Kristall. Auch von den Kristallen, die nach dem Ätzen brauchbar erschienen, mußte im Laufe der Untersuchung ein erheblicher Bruchteil ausgeschaltet werden. Ausgeschieden wurden zunächst einige Kristalle, die anscheinend einen auf Störungen hinweisenden abweichenden Kurvenverlauf zeigten. Einige davon wiesen eine verhältnismäßig wenig ausgesprochene Streckgrenze auf, die gleichzeitig gegenüber den anderen Kristallen gleicher Zusammensetzung auffallend hoch war. Andere wieder dehnten sehr ungleichmäßig oder ergaben schlechte Röntgenreflexe und dabei ebenfalls ausfallende Kurven. Für die Röntgenuntersuchung konnten nur solche Kristalle verwendet werden, bei denen die Baufehler nicht so groß waren, daß sie

* G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776—796, 1927; Frhr. v. Göler und G. Sachs, Die Naturwissensch. **16**, 412—416, 1928.

die Orientierungsbestimmungen beeinträchtigten. In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung und Anfangsorientierung der untersuchten Kristalle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Orientierung, Zusammensetzung und Streckgrenze der untersuchten Kristalle.

Bezeichnung des Kristalls	Winkel zu den Würfelkanten			Chemische Zusammensetzung *		Streckgrenze		Bemerkungen
				Cu	Zn			
	α_1	α_2	α_3	Gew.-%		kg/mm²		
Cu: *A*	15,5	78,5	80 **	99,97	—	0,84	0,38	
B	8	83,5	85,5 **	99,94	—	1,1?	0,49?	
C	13	80	82 **	99,95	—	0,92	0,43	Röntgenographisch untersucht
Z	43,5	46,5	88,5	99,95	—	0,88	0,37	
Ms 97: 1	47	54	64,5 **	97,36	2,64	1,61	0,61	"
4	19	71	89	97,09	2,97	1,31	0,64	"
Ms 92: 17	6,5	30	59 ***	91,81	8,25	2,36	1,16	
19	16,5	75	83 **	92,56	7,43	2,48	1,19	"
Ms 85: *C*	42	57,5	65 **	83,86	16,16	2,97	1,26	"
D	21	70	84 **	84,64	15,40	2,46	1,21	"
12	4,5	15	74,5 ***	87,39	12,68	2,68	1,30	
Ms 72: *Y*	37,5	59	71,5	71,35	28,68	3,10	1,41	"
U	12,5	76,5	89	74,93	25,10	2,86	1,36	"
R	47	69	50	74,15	25,89	3,30	1,35	Alterungsversuch

* Eisengehalt der Kristalle 0,01 bis 0,05 %. — ** Aus Drehaufnahmen gedehnter Stäbe extrapoliert. — *** Laueaufnahmen.

Durchführung der Zugversuche und der Orientierungsbestimmungen. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Die Kristalle wurden auf einer Zerreißmaschine † um kleine Beträge gedehnt. Bis etwa 1 % Dehnung wurde diese mit Hilfe eines Spiegelapparates bestimmt. Bei größeren Verformungen wurden, meist an zwei Stellen, der größte und kleinste Stabdurchmesser gemessen.

Die Orientierungsänderungen der meisten Kristalle wurden in geeigneten Stufen röntgenographisch ermittelt. Die Untersuchung der Verhältnisse bei der Ablösung des ersten Gleitsystems erschien nur dann aussichtsreich, wenn die damit zusammenhängende Orientierungsänderung in kleinen Stufen verfolgt werden konnte. Die notwendige Genauigkeit war mit 0,5° höher als bei den bisherigen Kristalluntersuchungen.

† Benutzt wurde eine Zerreißmaschine für 3000 kg Höchstlast der A. Spiess G. m. b. H., Siegen.

Dies wurde dadurch erreicht, daß der Kristall in einer geeigneten Fassung ausgerichtet und um seine Achse so gedreht wurde, daß ein paralleler monochromatischer Röntgenstrahl die Oberfläche streifte*. Die 111- und 200-Reflexe wurden auf einer einseitig dahinter stehenden Platte aufgefangen (vgl. Fig. 1). Auf die Wiedergabe der sämtlichen (etwa 80) Aufnahmen muß verzichtet werden. Fig. 2 bis 10 zeigen einige Bilder der beiden Kristalle Cu : *C* und Ms 72 : *U* in verschiedenen Stadien der Dehnung. Jede Kristallfläche ergibt während der Drehung einen oberen und einen symmetrisch gelegenen unteren Reflex. Mit dem Winkelmesser wurde auf der Platte der Winkel 2δ: Mitte des oberen Reflexes – Auftreffpunkt des unabgelenkten Primärstrahls – Mitte des zugehörigen unteren Reflexes – gemessen; daraus ergab sich der Winkel ψ

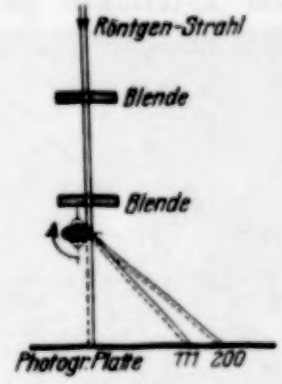
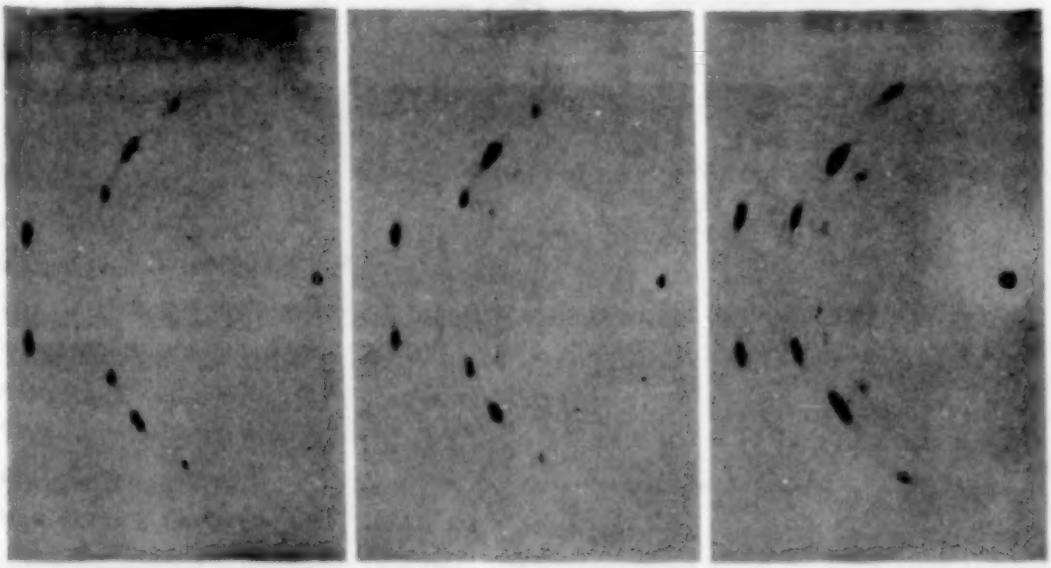


Fig. 1.
Orientierungsbestimmung bei Messingkristallen.



$f/f_0 = 0{,}983$ 0,925 0,659

Fig. 2 bis 4. Drehaufnahmen des Kristalls Cu : *C* in verschiedenen Stadien der Dehnung. (f = Querschnitt.)

zwischen der Normalen der fraglichen Kristallfläche und der Stabachse nach der Formel**:

$$\cos\psi = \cos\vartheta \sin\delta. \qquad (1)$$

* Für sämtliche Aufnahmen wurde eine Haddingröhre mit Kupferantikathode benutzt (Wellenlänge der Kupferstrahlung λK_α Cu = 1,54 Å), die ohne Gleichrichtung an einem Hochspannungstransformator der Firma R. Seifert & Co., Hamburg 13, betrieben wurde. Die Aufnahmebedingungen waren 25 bis 30 kV, 8 bis 10 mA, 10 bis 12 Stunden.

** M. Polanyi, ZS. f. Phys. **7**, 149—180, 1921.

Dabei ist ϑ der Braggsche Reflexionswinkel der betreffenden Netzebenenschar, der sich aus den Gitterkonstanten* und der Wellenlänge

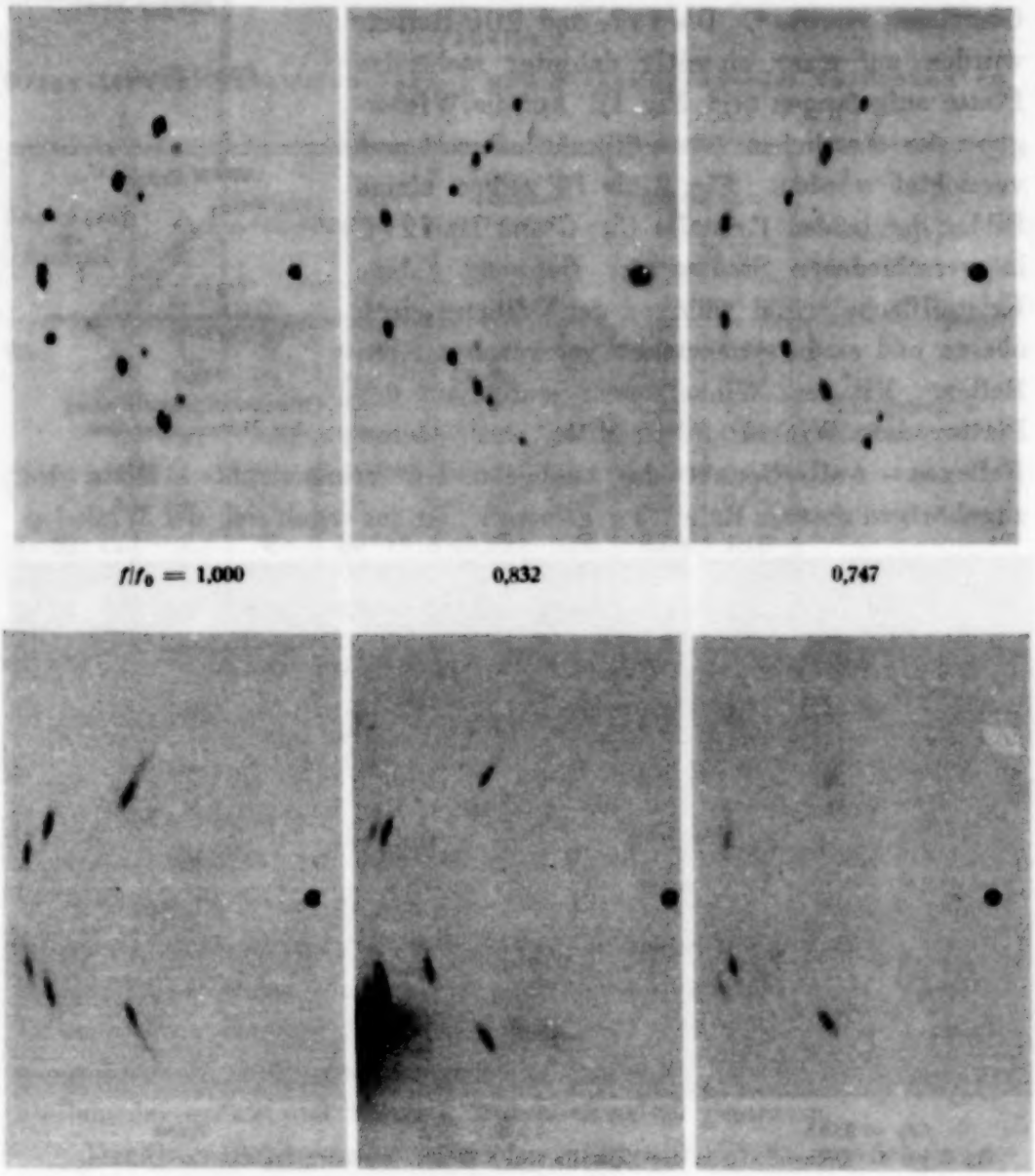


Fig. 5 bis 10. Drehaufnahmen des Kristalls Ms 72 : U in verschiedenen Stadien der Dehnung.

der benutzten Kupferstrahlung zu 21,1° für den 111-Reflex, bzw. zu 25,3° für den 200-Reflex von Kupfer und zu 20,7°, bzw. 24,8° für Ms 72 ergab.

Die so berechneten Winkel ψ sind für alle Aufnahmen in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie wurden zur Konstruktion von Fehlervielecken

* Vgl. Anhang.

benutzt*, von denen die zu den Aufnahmen Fig. 2 bis 10 gehörigen in Fig. 11 wiedergegeben sind.

Um eine Platte auszuwerten und die Orientierung einzutragen, benötigt man etwa 10 bis 15 Minuten. Das Verfahren ist also einfacher und weniger zeitraubend, dabei aber wesentlich genauer als die Auswertung von Laueaufnahmen. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt allerdings darin, daß aus einer Aufnahme nur die Richtung der Drehachse bestimmbar ist.

Beim ungedehnten Kristall gehen die Kreise mit Abweichungen von nur 0,1 bis 0,2° durch einen Punkt. Diese gute Übereinstimmung der Reflexe läßt aber, wie Fig. 11 zeigt, im Laufe der Dehnung aus verschiedenen Gründen nach. Der Stabquerschnitt wurde durch die Dehnung elliptisch, so daß ein Teil der Reflexe ausfiel, und ferner jeder Reflex von einem anderen Teil des Röntgenstrahlenbündels erzeugt wurde (vgl. Fig. 1). Dies hatte zur Folge, daß die Reflexe in den Aufnahmen (Fig. 2 bis 10), sich dann nicht mehr zu Interferenz-

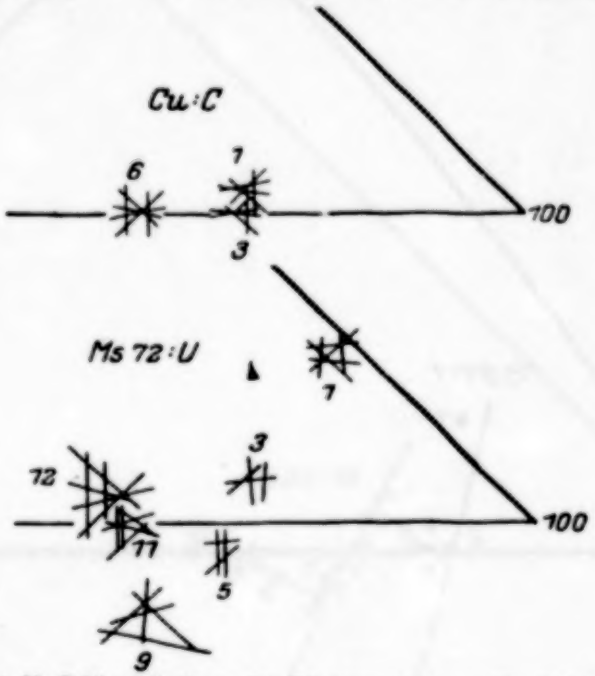
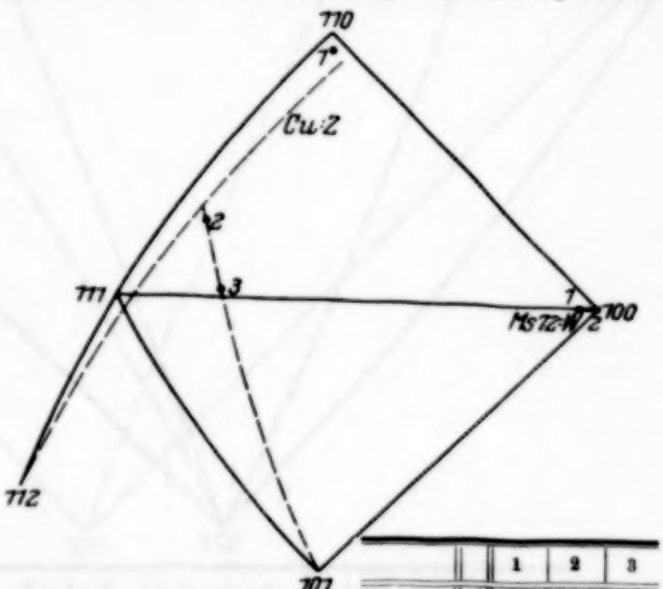


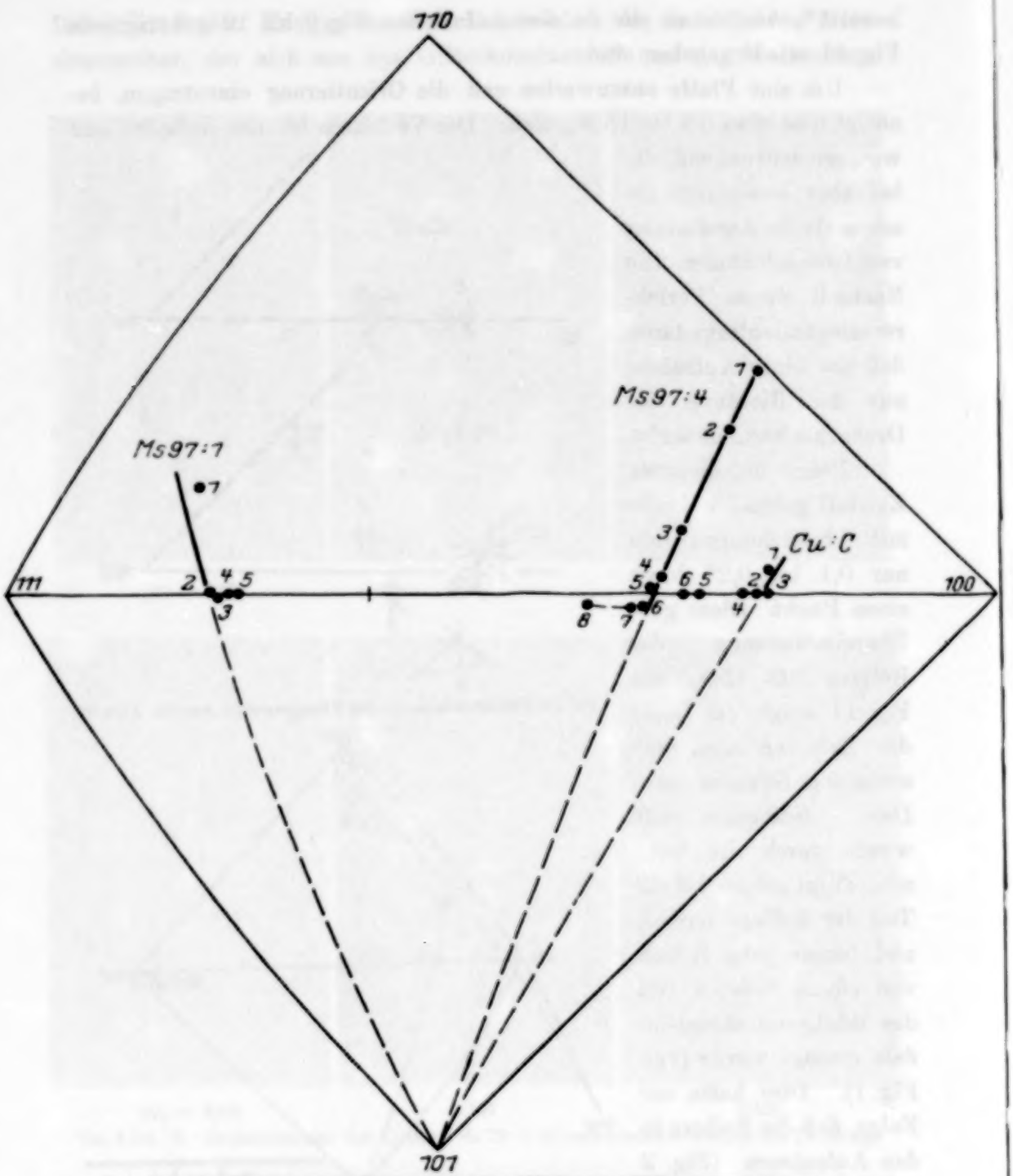
Fig. 11. Fehlervielecke zu den Röntgenaufnahmen Fig. 2 bis 10.



		1	2	3
Cu : Z	f	1,000	0,632	0,514
Ms 72 : W	f_0	1,000	0,976	—

Fig. 12. Gleitvorgänge bei Grenzorientierungen.

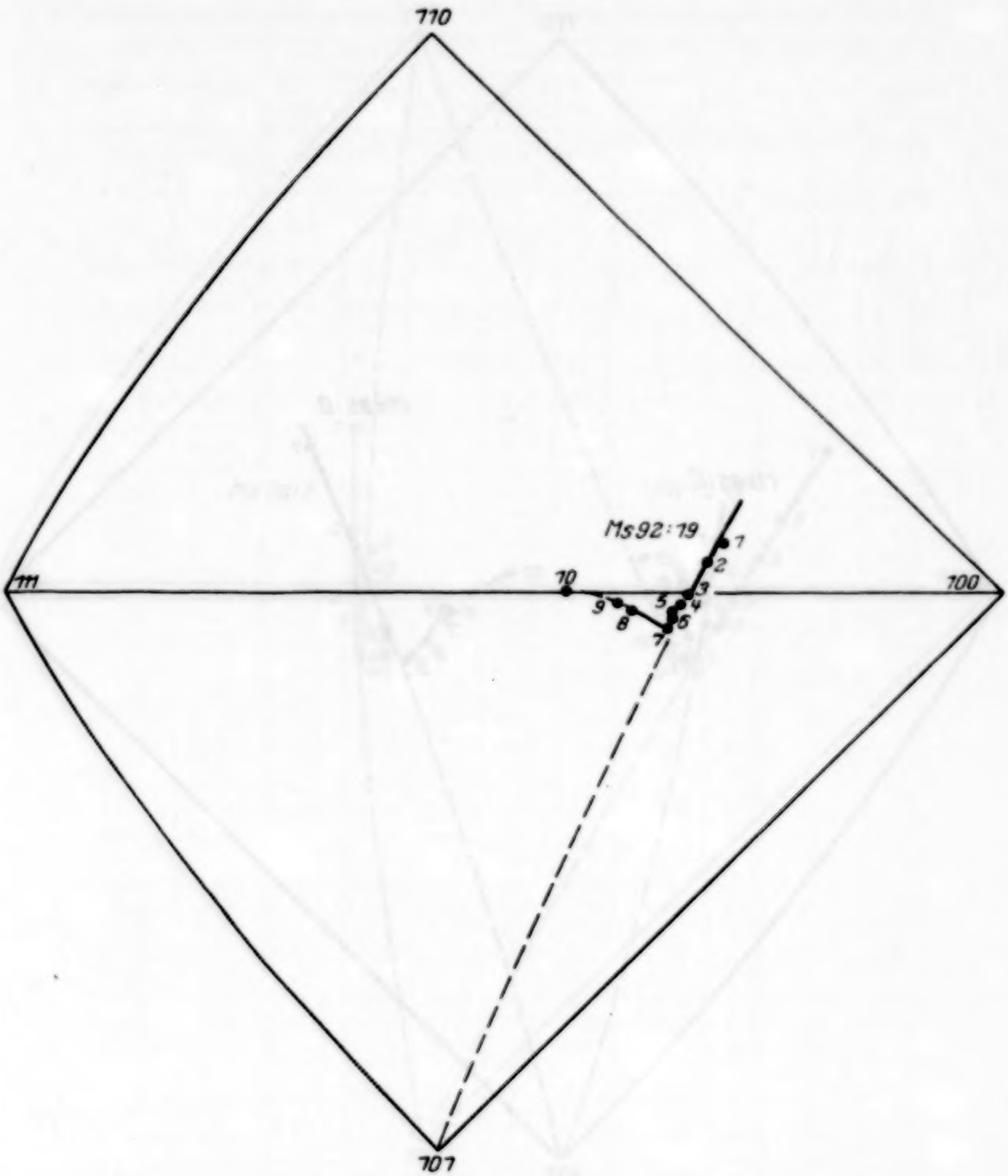
* Für die Orientierungsdarstellung wurde ein stereographisches Netz von 50 cm Durchmesser verwandt, das neuerdings von der Firma R. Seifert & Co., Hamburg 13, gedruckt zu erhalten ist.



		1	2	3	4	5	6	7	8
Cu : C	f/f_0	0,983	0,959	0,924	0,845	0,698	0,660		
97 : 1		0,985	0,820	0,800	0,750	0,686			
97 : 4		1,000	0,930	0,758	0,714	0,688	0,667	0,635	0,544 *

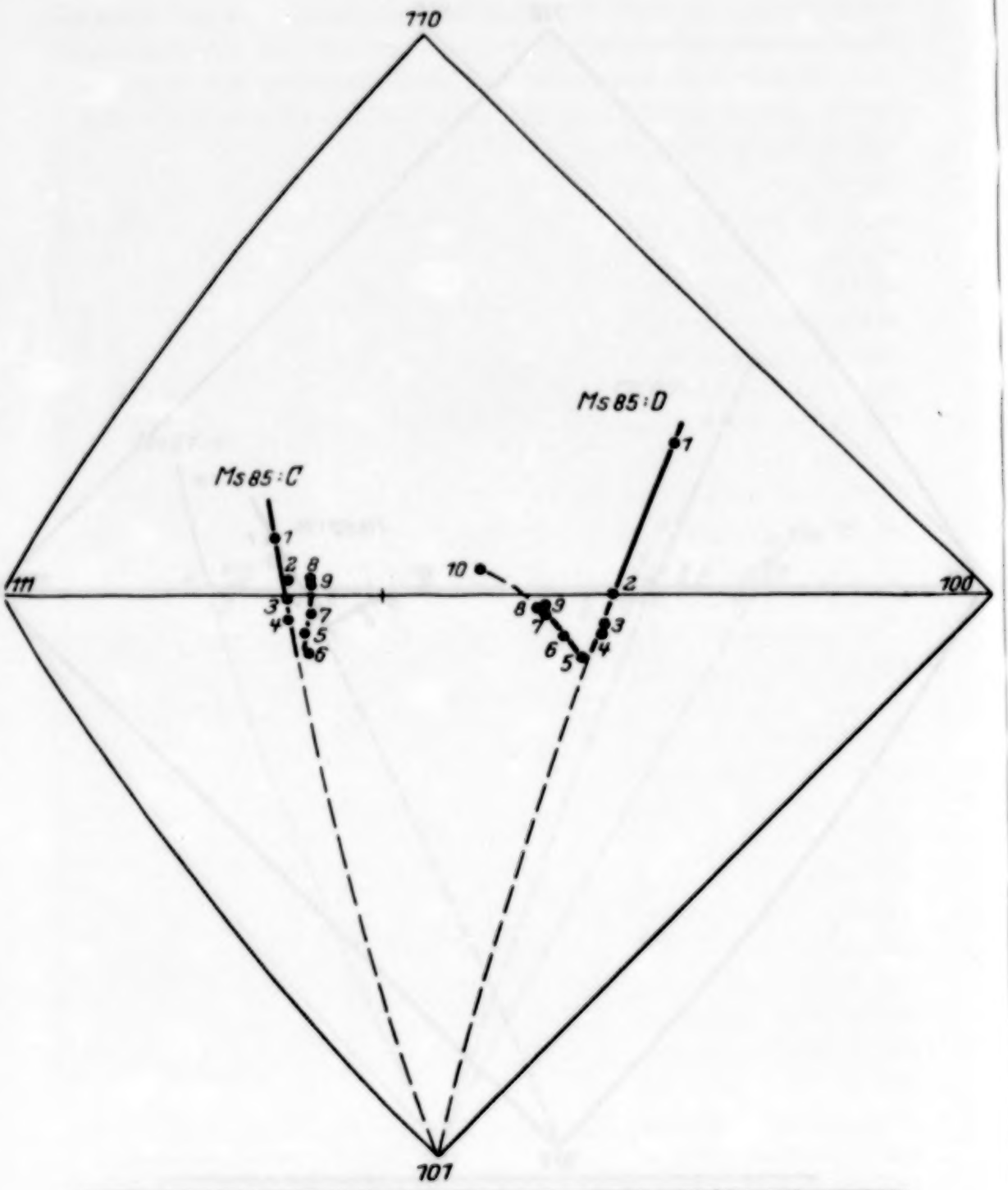
* In der Einschnürung.

Fig. 13. Änderung der Stabachsenorientierung bei Kupfer- und Messingkristallen während des Zugversuches.



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ms 92 : 19	l/l_0	0,940	0,884	0,832	0,816	0,794	0,775	0,751	0,692	0,657	0,546

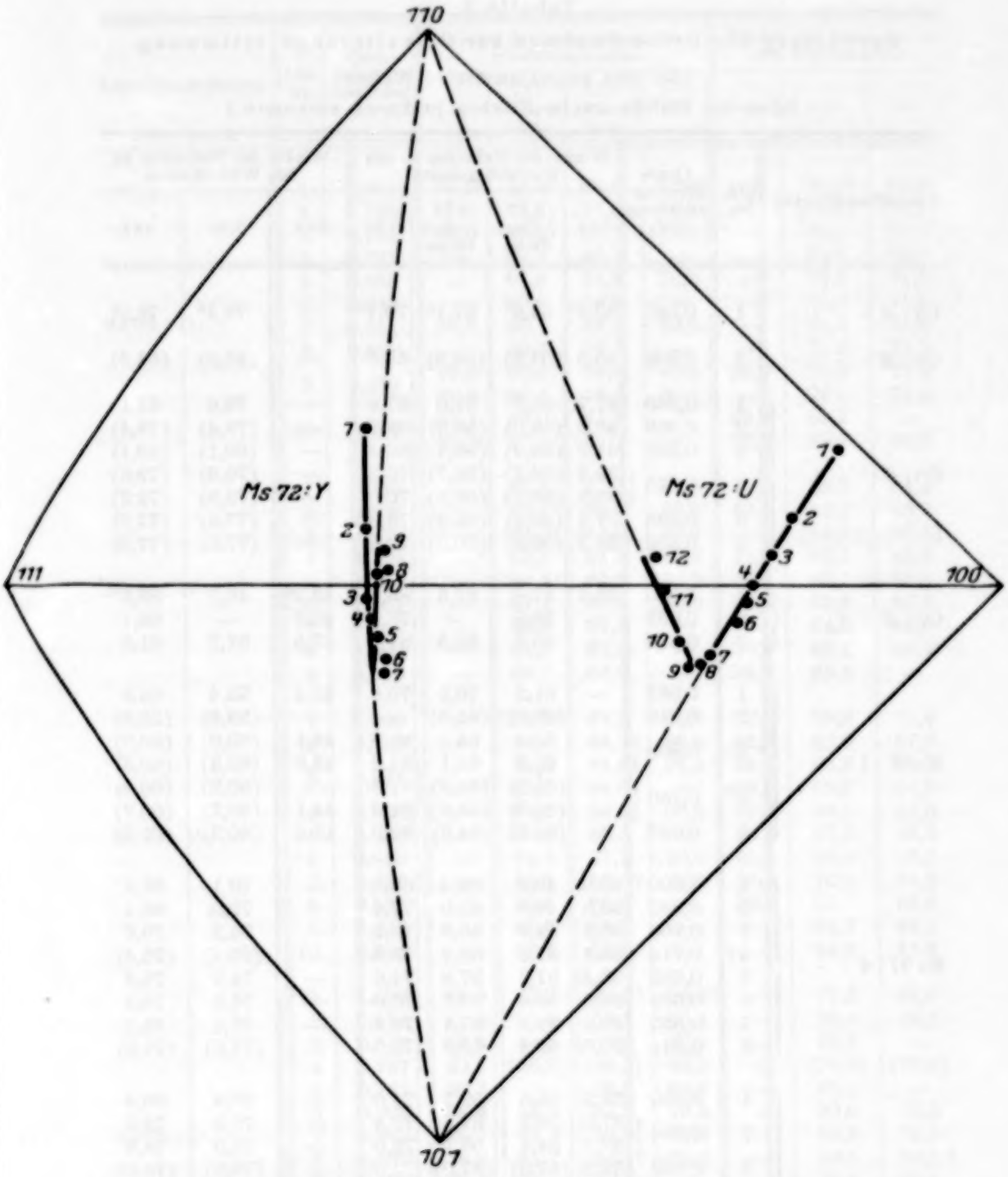
Fig. 14. Änderung der Stabachsenorientierung bei einem Messingkristall während des Zugversuches.



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ms 85 : C	l/l_0	0,935	0,868	0,839	0,798	0,757	0,715	0,683	0,620	0,574	—
Ms 85 : D		0,991	0,795	0,751	0,721	0,668	0,645	0,611	0,588	0,572	0,458*

* In der Einschnürung.

Fig. 15. Änderung der Stabachsenorientierung bei Messingkristallen während des Zugversuches.



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ms 72 : U	f/f_0	1,000	0,896	0,842	0,787	0,747	0,702	0,647	0,633	0,626	0,606	0,569	0,528
Ms 72 : Y		1,000	0,859	0,761	0,721	0,688	0,643	0,630	0,535	0,455	0,384	—	—

Fig. 16. Änderung der Stabachsenorientierung bei Messingkristallen während des Zugversuches.

Tabelle 2.

Auswertung der Drehaufnahmen zur Orientierungsbestimmung.

(Bei den eingeklammerten Werten fallen die Reflexe zweier Flächen praktisch zusammen.)

Kristallbezeichnung	Lfd. Nr.	Querschnittsänderung f/f_0	Winkel der Stabachse zu den Würfeldiagonalen				Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten		
			111	$11\bar{1}$ 1. Gleitfläche	$1\bar{1}1$ 2. Gleitfläche	$1\bar{1}\bar{1}$	200	020	002
Cu : *A*	1	0,985	39,4°	54,6°	57,1°	70,4°	—	78,4°	79,9°
Cu : *B*	1	0,959	45,5	(54,8)	(54,8)	63,6	—	(83,9)	(83,9)
Cu : *C*	1	0,983	41,7	54,8	57,0	67,9	—	79,6	81,1
	2	0,958	40,5	(56,0)	(56,0)	68,8	—	(79,4)	(79,4)
	3	0,925	41,2	(55,4)	(55,4)	68,4	—	(80,1)	(80,1)
	4	0,845	39,6	(56,7)	(56,7)	70,2	—	(79,6)	(79,6)
			39,5	(56,3)	(56,3)	70,0	—	(79,3)	(79,3)
	5	0,698	37,9	(56,9)	(56,9)	73,0	—	(77,3)	(77,3)
	6	0,659	36,5	(56,8)	(56,8)	73,9	—	(77,0)	(77,0)
Cu : *Z*	1	1,000	33,5	37,0	87,6	89,1	43,5°	46,1	88,6
	2	0,632	—	58,9	—	78,4	46,5	—	66,1
	3	0,514	—	65,3	68,3	81,1	43,5	57,7	61,6
Ms 97 : 1	1	0,985	—	61,2	70,9	79,8	45,4	55,4	64,3
	2	0,819	—	(65,6)?	(65,6)?	—	—	(59,8)	(59,8)
	3?	0,800	—	65,1	64,5	81,8	44,1	(60,0)	(60,0)
			—	65,8	65,1	81,0	43,8	(60,3)	(60,3)
	4?	0,750	—	(65,3)	(65,3)	81,8	—	(60,3)	(60,3)
			—	(65,2)	(65,2)	81,3	44,1	(60,7)	(60,7)
	5	0,686	—	(64,6)	(64,6)	82,0	43,4	(60,3)	(60,3)
Ms 97 : 4	1	1,000	42,0	42,9	69,4	69,6	—	70,1	88,9
	2	0,930	39,5	46,8	65,0	71,4	—	72,0	86,1
	3	0,756	36,3	53,0	60,8	73,2	—	74,3	79,6
	4?	0,714	35,1	57,8	59,2	73,6	—	(75,4)	(75,4)
	5	0,688	33,5?	57,2	57,8	74,6	—	74,9	75,2
	6	0,666	34,3	59,6	58,0	76,0	—	76,6	75,1
	7	0,635	33,2	59,3	57,1	76,7	—	76,1	75,3
	8	0,544	32,6?	60,3	59,2	79,0	—	(75,0)	(75,0)
Ms 92 : 19	1	0,940	38,2	53,5	59,2	71,0	—	76,4	80,4
	2	0,884	37,5	54,3	57,8	72,4	—	76,2	79,0
			37,7	54,4	58,1	72,0	—	75,9	78,4
	3	0,832	37,3	(57,0)	(57,0)	73,0	—	(76,6)	(76,6)
	4	0,816	35,5	57,6	56,2	73,5	—	77,4	75,9
	5	0,794	35,0	(57,3)?	(57,3)?	74,4	—	77,2	75,6
	6	0,775	35,5	57,8	55,6	74,4	—	77,3	74,5
	7	0,751	35,3	59,4	55,6	74,6	—	78,2	75,2
	8	0,692	33,0	58,8	57,1	76,7	—	75,6	74,0
	9	0,657	32,5	60,3	58,6	77,8	—	74,8	74,1
	10	0,546	29,0	(58,5)	(58,5)	80,6	26,4	(72,1)	(72,1)

Kristallbezeichnung	Lfd. Nr.	Querschnittsänderung f/f_0	Winkel der Stabachse zu den Würfeldiagonalen				Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten		
			111	$11\bar{1}$ 1 Gleitfläche	$1\bar{1}1$ 2 Gleitfläche	$11\bar{1}$	200	020	002
Ms 85 : *D*	1	0,991	37,5°	49,4°	65,8°	73,8°	—	70,8°	83,8°
	2	0,795	31,8	(57,6)	(57,6)	76,3	—	(74,3)	(74,3)
	3	0,751	33,6	59,7	56,7	77,2	—	75,3	73,6
	4	0,721	—	60,1	56,7	—	—	75,6	72,7
	5	0,668	—	61,8	54,5	78,0	—	75,2	71,6
	6	0,645	—	60,9	56,8	—	—	74,4	71,8
	7	0,611	30,5	60,7	58,5	79,9	—	72,0	71,4
	8	0,588	—	59,3	57,3	—	—	71,6	71,2
	9	0,572	29,5	60,0	58,8	80,6	26,3°	72,6	71,9
			29,8	60,1	58,9	80,4	—	72,0	72,0
	10	0,459	25,1	59,0	61,9	—	29,9	69,7	—
			25,5	59,4	61,7	—	30,0	69,7	69,7
Ms 85 : *C*	1	0,935	—	61,4	67,3	85,0	41,1	59,7	64,9
	2	0,868	—	63,1	65,0	85,2	40,5	62,1	63,7
	3	0,839	—	(64,0)	(64,0)	84,7	—	(62,5)	(62,5)
	4	0,798	—	65,2	63,1	85,5	41,0	63,1	62,3
	5	0,757	—	64,9	61,7	85,5	39,4	65,1	61,5
	6	0,715	—	67,1	62,3	86,0	39,6	65,5	60,9
	7	0,683	—	65,6	62,5	—	—	64,2	62,6
	8	0,620	—	61,6	64,9	—	39,6	63,4	64,4
	9	0,575	—	62,7	64,9	—	38,9	63,8	—
Ms 72 : *Y*	1	1,000	—	54,6	70,2	88,6	37,5	58,8	71,4
	2	0,859	—	59,7	65,2	88,5	36,9	62,9	67,7
	3	0,761	—	63,0	61,6	88,4	36,8	65,3	64,7
			—	63,4	61,4	—	36,9	65,8	64,6
	4	0,721	—	64,7	60,0	90,0	37,3	66,6	64,0
	5	0,688	—	65,5	58,8	—	35,9	67,2	63,3
	6	0,643	—	66,1	57,7	-90,0	35,6	68,5	63,2
	7	0,630	—	66,1	59,9?	-90,0	36,2	70,1	61,9
	8	0,535	—	59,5	63,9	—	35,9	65,7	66,8
	9	0,455	—	61,6	64,5	—	—	64,7	69,1
	10	0,384	—	62,3	62,9	—	—	64,9	65,9
Ms 72 : *U*	1	1,000	46,0	47,7	63,9?	65,2?	—	77,2	88,6
	2	0,896	41,0	51,4	59,1	66,4	—	78,4	83,8
	3	0,842	40,9	54,2	57,9	67,7	—	78,5	—
	4	0,787	40,1	(56,2)	(56,2)	69,5	—	(79,6)	(79,6)
	5	0,747	39,4	—	55,2	69,8	—	80,5	—
	6	0,702	38,9	58,5	54,3	70,4	—	80,8	78,5
	7	0,647	36,7	61,2	53,5	72,0	—	80,3	73,6
	8	0,633	36,3	61,7	54,4?	72,5	—	80,6	74,6?
	9	0,626	36,1	62,5	52,5	—	—	79,6	73,9
	10	0,606	35,2	63,4?	56,2	73,8	—	79,3	74,5?
	11	0,569	34,9	(57,1)	(57,1)	—	—	77,1	76,7
			34,7	—	—	74,6	—	—	—
	12	0,628	34,5	55,7	58,4	75,9	—	74,4	77,3
Ms 72 : *W*	1	1,000	52,0	(54,8)	(54,8)	57,2	—	(88,2)	(88,2)
	2	0,976	(54,8)	(54,8)	(54,8)	54,8	—	(90,0)	(90,0)

kreisen anordneten, sondern zu jedem Reflex ein anderer Durchstoßpunkt gehört (vgl. Fig. 1). Dieser Fehler konnte aber bei der Ausmessung annähernd berücksichtigt werden. Erheblicher litt die Genauigkeit darunter, daß bei stärkerer Dehnung die Reflexe keine scharfen, sondern in die Länge gezogene Flecken ergaben, und daß sie in einem über die Genauigkeit der Auswertung hinausgehenden Masse nicht mehr kristallographisch zusammenpaßten. Aus den 111-Reflexen an den beiden Gleitflächen ergab sich nämlich fast regelmäßig eine um etwa 1° andere Orientierung als aus den übrigen Flecken. Dies beruht offenbar darauf, daß sich die Gleitflächen entsprechend verkrümmen. Besondere Schwierigkeiten bot die Auswertung der Aufnahmen dann, wenn die Stabachse im Verlaufe der Dehnung näher als 1° an die Grenzlinie 100—111 des Orientierungsdreiecks heranrückte. Dann fielen die Reflexe der Flächen $11\bar{1}$ und $1\bar{1}1$, sowie 020 und 002 (vgl. Tabelle 2) so dicht zusammen, daß sie nicht mehr sicher zu trennen waren. Erschwerend für die Deutung der Aufnahmen kommt dann noch hinzu, daß die Drehaufnahme keine Entscheidung darüber gibt, auf welcher Seite der Symmetrielage die Stabachse sich befindet. Beide Schwierigkeiten konnten dadurch überwunden werden, daß ein Teil der Oberfläche, also auch die zugehörigen Reflexe, mit Blei abgedeckt wurden. Eine bessere Trennung der beiden Reflexe konnte auch dadurch erreicht werden, daß der Kristall exzentrisch gedreht wurde. Immerhin bleibt eine Abweichung von der Symmetrielage unter 1° unsicher, zumal die Möglichkeit vorliegt, daß durch Baufehler eine falsche Lage vorgetäuscht wird.

Von diesen Fällen abgesehen ließ sich aus den Fehlervielecken fast immer die Lage der Stabachse auf wenige Zehntel Grad festlegen. Wie die Zusammenstellungen in Tabelle 3 und Fig. 13 bis 16 zeigen, stimmen die Punkte mit ganz vereinzelten Ausnahmen untereinander innerhalb 0,5° zusammen. Außer den Auswertungsfehlern halten sich also auch die anderen Fehler, wobei hier hauptsächlich die Einstellung der Stabachse parallel zur Drehachse* in Frage kommt, innerhalb der angestrebten Grenzen.

Gleitvorgänge bei Grenzorientierungen. Bevor an eine systematische Verfolgung der Verformungs- und Kraftverhältnisse bei Messingkristallen herangegangen werden kann, muß man sich darüber klar werden, wie weit die Grundvorstellung einer einfachen Gleitung zu-

* Diese hohe Einstellgenauigkeit ließ sich, da sich die Kristalle fast stets recht gleichmäßig über ihre ganze Länge dehnten, erreichen, indem die Kristalle in der Fassung gedreht und so lange nachgerichtet wurden, bis sie nicht mehr „schlugen".

trifft. Nach den ersten systematischen Untersuchungen über die Verformung von Metallkristallen* schien die einfache Vorstellung, daß die Verformung eines Kristalls durch Gleitung auf dem mechanisch bevorzugten System Gleitfläche–Gleitrichtung stattfindet, mit erheblicher Genauigkeit bestätigt. Unsere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß fast immer andere Gleitbewegungen in mehr oder weniger starkem Maße den einfachen Gleitvorgang stören. Bei Orientierungen mit einer ausgesprochenen mechanischen Bevorzugung des einen Systems sind diese Störungen nur gering. Wie bekannt, liegen nun alle Kristalle, bei denen das gleiche System bevorzugt ist, mit ihrer Stabachse innerhalb eines sphärischen Dreiecks** (111—100—110, vgl. z. B. Fig. 12). Mit zunehmender Annäherung an die Grenzen dieses Orientierungsdreiecks wird die mechanische Bevorzugung eines Systems immer geringer; besonders in der Nähe der Würfelkante sind die Schubspannungen auf mehreren Gleitsystemen nur noch wenig voneinander verschieden. Dies wirkt sich darin aus, daß die von der Theorie geforderte Vergrößerung einer Querschnittsabmessung mit Annäherung an die Dreiecksgrenzen in zunehmendem Maße ausbleibt***. Bei den vorliegenden Versuchen konnte ferner regelmäßig festgestellt werden, daß die gemessene Orientierungsänderung in entsprechender Weise hinter der unter der Annahme einfacher Gleitung berechneten zurückblieb (vgl. Tabelle 3).

In nächster Nähe der Grenzzonen äußert sich die Mitwirkung anderer Gleitsysteme in erheblichen Abweichungen von den zu erwartenden Orientierungsänderungen und in Spannungserhöhungen. Solche Kristalle können sogar, durch irgendwelche Zufälligkeiten bedingt, überwiegend auf dem System eines Nachbardreiecks gleiten. Besonders interessant sind die Fälle, wo durch gleichmäßige Beteiligung mehrerer Systeme die Kristalle in hochsymmetrischen Lagen verbleiben oder solchen zustreben. Dazu gehört, streng genommen, auch der Fall der normalen doppelten Gleitung oder das Zusammenwirken zweier Gleitbewegungen an der Zone 100—111 auf die Richtung 211 hin, das sich bei den reinen Metallen als Abschluß der normalen einfachen Gleitung einstellt. Dieser Vorgang ist deshalb als stabil anzusehen, weil jede Abweichung von der symmetrischen Lage den Spannungszustand derart ändert, daß die Gleitung auf die Symmetrielage hin bevorzugt wird. Alle anderen Symmetrielagen sind dagegen

---

* H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 58—116, 1923; G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 643—667, 1923.

** G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **108**, 28—51, 1925,

*** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—133, 1927.

Tabelle 3.
Unterschied der gemessenen und der aus der Annahme einfacher Gleitung berechneten Kristallagen.

Querschnittsänderung $\frac{f}{f_0}$		Winkel—Stabachse-Gleitrichtung ϱ	Winkeländerung		
			gemessen $\Delta\varrho$	berechnet $\Delta\varrho'$	Differenz $\Delta\varrho - \Delta\varrho'$
Ms 97 : 4	1,000	47,5°			
	0,930	43,8	3,7°	4,3°	− 0,6°
	0,758	37,4	6,4	9,5	− 3,1
	0,714	34,5	2,9	2,5	+ 0,4
	0,688	33,6	0,9	1,5	− 0,6
	(0,680) *	(33,2)	(0,4) **	—	—
	0,667	32,3	(0,9)	(0,8)	(+ 0,1)
Ms 90 : 19	(1,000)	—	—	(3,0)	—
	0,940	37,7	1,5	2,5	− 1,0
	0,884	36,2	(2,0) **	—	—
	(0,842) *	(34,2)	(0,2)	(0,4)	(− 0,2)
	0,832	34,0	0,7	0,8	− 0,1
	0,816	33,3	0,6	1,0	− 0,4
	0,794	32,7	0,3	1,8	− 1,5
	0,775	32,4	0,6	1,1	− 0,5
	0,751	31,8			
Ms 85 : *C*	(1,000)	—	—	(2,6)	—
	0,935	33,5	2,3	2,7	− 0,4
	0,868	31,2	0,9	1,1	− 0,2
	0,839 *	30,3	1,1	1,6	− 0,5
	0,798	29,2	1,1	1,6	− 0,5
	0,757	28,1	0,8	1,7	− 0,9
	0,715	27,3			
Ms 85 : *D*	(1,000)	—	—	0,4	—
	0,991	42,0	9,4	9,5	− 0,1
	0,795 *	32,6	1,8	2,0	− 0,2
	0,751	30,8	0,5	1,3	− 0,8
	0,721	30,3	1,8	2,5	− 0,7
	0,668	28,5			
Ms 72 : *Y*	1,000	38,3	5,4	6,1	− 0,7
	0,859	32,9	(2,9) **	—	—
	(0,789) *	30,0	(0,8)	(1,1)	(− 0,3)
	0,761	29,2	1,2	1,7	− 0,5
	0,721	28,0	0,9	1,4	− 0,5
	0,688	27,1	1,1	1,8	− 0,7
	0,643	26,0	0,7	0,6	+ 0,1
	0,630	25,3			
Ms 72 : *U*	1,000	45,2	4,8	5,7	− 0,9
	0,896	40,4	2,4	2,8	− 0,4
	0,842	38,0	2,2	2,9	− 0,7
	0,787 *	35,8	1,0	2,1	− 1,1
	0,747	34,8	1,2	2,3	− 1,1
	0,702	33,6	2,8	3,0	− 0,2
	0,647	30,8	0,9	1,1	− 0,2
	0,626	29,9			

* Symmetrale. Die eingeklammerten Werte sind interpoliert.
** Zur Berechnung der Symmetrale verwendete Winkeländerung.

insofern labil, als eine einmal eingetretene Gleitbewegung ihre eigene Bevorzugung gegenüber den anderen Systemen bewirkt oder vergrößert. Daher wird auch meist beobachtet, daß diese Störungen nur zu Beginn der einfachen Gleitung auftreten und sich dann allmählich verlieren *. Es ist aber auch beobachtet worden, daß ein Kristall in der Oktaederlage verblieb **, ein anderer sich nahezu auf der Zone 110—111 (Fig. 12) bewegte ***.

Der gleiche Fall trat in der vorliegenden Untersuchung auf beim Kupferkristall Cu : Z. Fig. 12 zeigt, daß dieser Kristall nicht, wie zu erwarten wäre, auf die Richtung [101] hin, sondern zu Beginn ungefähr parallel zur Grenzlinie 110—111 wanderte. Daraus geht hervor, daß sich an seiner Bewegung die beiden Systeme $(11\bar{1})$ [101] und $(11\bar{1})$ [011], die diesseits und jenseits der Grenzlinie 110—111 bevorzugt sind, zu ungefähr gleichen Teilen beteiligten. Diese Kombination zeichnet sich dadurch aus, daß beide Gleitsysteme die Gleitfläche gemeinsam haben. Die resultierende Gleitrichtung liegt in der Ebene beider Einzelgleitrichtungen und ist für den Fall genau gleicher Beteiligung beider Systeme die Richtung [112]. Dem entspricht im beobachteten Falle das Größenverhältnis zwischen dem in Fig. 12 gemessenen Winkelweg von $53{,}3^0 - 31{,}0^0 = 22{,}3^0$ auf 112 hin, während aus der Querschnittsverminderung ein Weg von $23{,}2^0$ berechnet wird. Die dritte Aufnahme des Kristalls, Fig. 12, zeigt nun, daß er zum Schluß der Dehnung doch fast genau auf die bevorzugte Gleitrichtung 101 zugewandert ist. Auch ein Vergleich des berechneten Winkelweges von $8{,}1^0$ mit den in Fig. 12 gemessenen $7{,}2^0$ zwischen Punkt 2 und 3 zeigt, daß sich schließlich aus irgendwelchen Gründen ganz überwiegend das bevorzugte Gleitsystem $(11\bar{1})$ [101] betätigt.

Schließlich wurde bei der vorliegenden Untersuchung beobachtet, daß ein Kristall (Ms 72 : *W*, Fig. 12), dessen Anfangslage nahe der Würfelkante auf der Symmetralen 100—111 lag, auf die Würfelkante zuwanderte.

Bei niedrigen Temperaturen sprechen die Versuche dafür, das Auftreten solcher Fälle dem Zufall zuzuschreiben. Bei höheren Temperaturen scheinen sie aber zur Regel zu werden ****.

---

* M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928. Vielleicht ist es darauf zurückzuführen, daß vielfach die Anfangsorientierungen der Kristalle besonders starke Abweichungen zeigen (Tabelle 3, Fig. 13 bis 16).

** M. Masima und G. Sachs, a. a. O.; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **49**, 480—497, 1928.

*** J. Weerts, Diss. Techn. Hochschule, Berlin 1929.

**** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **42**, 283—301, 1927.

Da nun die vorliegende Arbeit sich mit den feineren Gesetzmäßigkeiten des normalen Gleitvorgangs beschäftigte, wurden die Versuchsergebnisse an allen Kristallen, bei denen der Verdacht solcher Störungen berechtigt erschien, nur mit besonderem Vorbehalt herangezogen. Hochsymmetrische Kristallagen kamen daher kaum zur Untersuchung.

Der Gleitvorgang bis zur Symmetralen. Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung besteht darin, Klarheit über die Gleitvorgänge und Spannungsverhältnisse beim Zugversuch zu gewinnen. Hierzu sind die Meßwerte des Zugversuchs (Zugspannung $\sigma = P/f_0$ bzw. wahre Zugspannung $s = P/f$ und Querschnitt f) nach den früher* entwickelten Formeln auf die physikalisch maßgebenden kristallographischen Größen umzurechnen und mit der röntgenographisch gefundenen Orientierungsänderung in Beziehung zu setzen.

Querschnitts- und Orientierungsänderungen. Fig. 13 bis 16 bringen die Ergebnisse der röntgenographischen Orientierungsbestimmungen, in stereographischer Projektion aufgetragen nach den Winkeln in Tabelle 2.

Die Tabelle 3 enthält in der ersten und zweiten Spalte die gemessenen Querschnitts- und Orientierungsänderungen im Bereich vorwiegender Gleitung auf dem anfänglich bevorzugten und daher hauptsächlich wirksamen Gleitsystem $(11\bar{1})\,[101]$. Zur Kennzeichnung der Orientierung genügt es, in diesem Gebiet den Winkel ϱ zwischen Stabachse und Gleitrichtung anzugeben. In der dritten und vierten Spalte der Tabelle 3 sind die beobachteten Orientierungsänderungen $\Delta\varrho$ während jeder Dehnungsstufe den aus den Querschnittswerten f nach der folgenden Gleichung berechneten Winkeländerungen $\Delta\varrho'$ gegenübergestellt:

$$\frac{f_n}{f_{n+1}} = \frac{\sin\varrho_n}{\sin(\varrho_n + \Delta\varrho')}. \qquad (2)$$

In Fig. 17 ist die Summe der gemessenen Winkeländerungen $\Sigma\Delta\varrho$ über der Summe der berechneten Winkeländerungen $\Sigma\Delta\varrho'$, beide von der Symmetralen an gezählt, aufgetragen.

Was zunächst das Gebiet vor der Symmetralen 111—100 betrifft, so ist bereits erörtert worden, daß infolge des Hineinspielens anderer Gleitsysteme die Orientierungsänderung hinter der Berechnung je nach der Ausgangslage mehr oder weniger zurückbleibt. Aus Tabelle 3 (letzte Spalte) und Fig. 17 ist zu sehen, daß bei mittleren Orientierungen die

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**. 103—115, 1927.

Abweichungen gerade an der Fehlergrenze der Orientierungsbestimmungen (etwa 0,5°) liegen. Jedoch sind die berechneten Winkeländerungen meist größer als die gemessenen. Bei zwei Kristallen in der Nähe der Würfellage (Ms 72 : *U* und Ms 97 : 4) gehen die Abweichungen in diesem Sinne bereits erheblich über die Versuchsgenauigkeit hinaus, derart, daß die gesamten beobachteten Orientierungsänderungen nur $^9/_{10}$ der erwarteten betragen, d. h. also, daß andere Gleitsysteme mit einem merklichen Betrage an der Gleitung beteiligt sind. Für die kristallographischen Umrechnungen fallen diese Störungen jedoch kaum ins Gewicht. Es erweist sich als gleichgültig, ob man von der gemessenen Anfangslage ausgeht

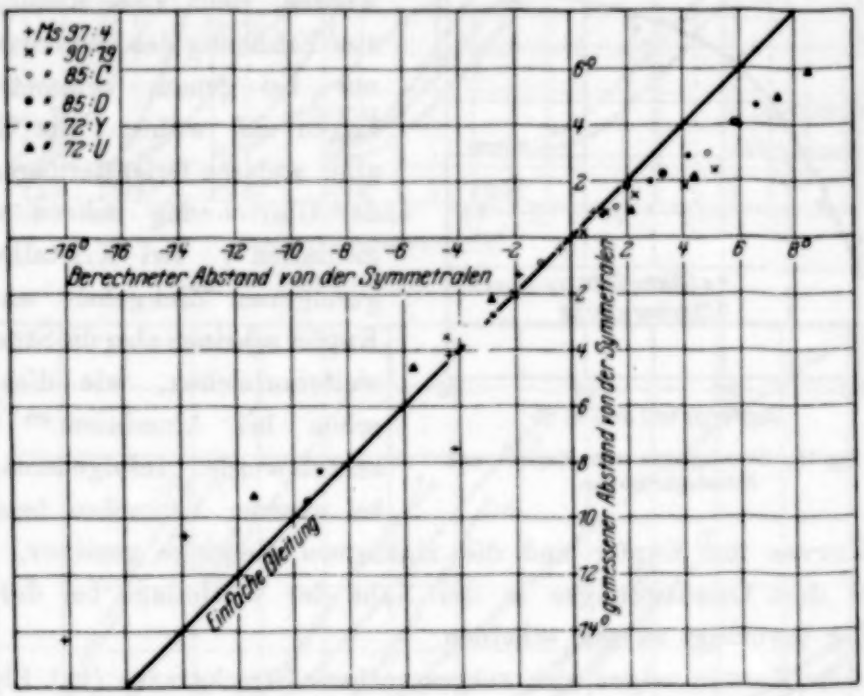

+ Ms 97 : 4
× " 90 : 19
○ " 85 : C
● " 85 : D
• " 72 : Y
▲ " 72 : U
-18° -16 -14 -12 -10 -8 -6 -4 -2
2 4 6 8°
Berechneter Abstand von der Symmetralen
2 4 6 8 10 12 14°
gemessener Abstand von der Symmetralen
Einfache Gleitung

Fig 17. Abweichung der tatsächlichen Orientierungsänderung von der unter Annahme einfacher Gleitung berechneten.

oder für jede Stufe die ermittelte Orientierung zugrunde legt, da gerade in der Nähe der Würfelkante der Umrechnungsfaktor für verschiedene Gleitsysteme wenig verschieden ist. Wir sind daher dort so vorgegangen, daß wir aus der Querschnittsänderung Δf bei jeder Dehnungsstufe die zugehörige Abgleitung Δt nach der Gleichung:

$$\Delta t = \frac{\Delta f}{f_m} \frac{1}{(\cos \varrho \,.\, \cos \varphi)_m} \tag{3}$$

berechnet haben. φ ist dabei der Winkel zwischen Stabachse und Gleitflächennormale. Für die anderen Kristalle ist die in Tabelle 3 besonders

gekennzeichnete Lage auf der Symmetralen als maßgebend angenommen worden. Zur Errechnung der Abgleitung t wurde dann die integrierte Formel:

$$t = \frac{\cos \varrho}{\cos \varphi} - \frac{\cos \varrho_0}{\cos \varphi_0} \tag{4}$$

benutzt.

Die Verfestigungskurven. Eine andere Frage ist, wie weit der Verfestigungsverlauf des wirksamen Gleitsystems durch die Beteiligung durchkreuzender Gleitsysteme erhöht wird. Da wir nur wenige Kristalle untersucht haben, kann dieser Einfluß nicht mit Sicherheit beurteilt werden. Beim 72er Messing tritt eine Erhöhung des Kurvenverlaufs nur bei genau symmetrischen Lagen auf, während die Kurven aller anderen Orientierungen nach der Umrechnung nahezu zusammenfallen*. Bei Kristallen mit geringerem Zinkgehalt und bei Kupfer scheinen aber die Störungen weiterzureichen, wie dies auch schon bei Aluminium** beobachtet wurde. Infolgedessen sind bei unseren Versuchen besonders die Kurven für Kupfer und die zinkarmen Messinge unsicher, zumal gerade dort Orientierungen in der Nähe der Würfellage bei der Herstellung bevorzugt zu sein scheinen.

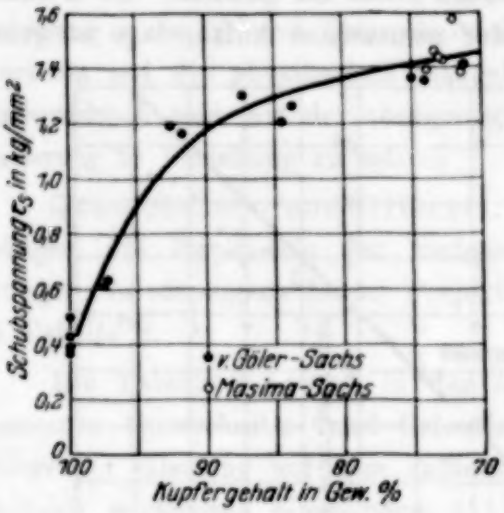


Fig. 18. Streckgrenze von Kupfer- und Messingkristallen.

Alle Kurven zeigen eine ausgesprochene Streckgrenze (vgl. Fig. 19). Diese wurde, wie früher, durch einfache Extrapolation auf die elastische Gerade bestimmt. Rechnet man die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte der Zugspannung s_s an der Streckgrenze nach der Gleichung:

$$\tau = s \cdot \cos \varrho \cdot \cos \varphi \tag{5}$$

um, so erhält man die wirksame Schubspannung τ_s an der Streckgrenze (letzte Spalte der Tabelle 1). Die Werte zeigen, wie zu erwarten, keine Abhängigkeit von der Orientierung. Mit zunehmendem Zinkgehalt steigen sie gemäß Fig. 18 zunächst schnell, dann langsam bis auf etwa den vierfachen Wert von Kupfer an.

* M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928.

** R. Karnop und G. Sachs, ebenda **41**, 116—139, 1927; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. techn. Phys. **8**, 586—594, 1927.

Fig. 19 zeigt den Verlauf der Zugspannung, bezogen auf den Anfangsquerschnitt, in Abhängigkeit von der Querschnittsänderung für die untersuchten Kristalle. Aus den Kurven berechnen sich nach den im vorhergehenden entwickelten Richtlinien die kristallographischen Ver-

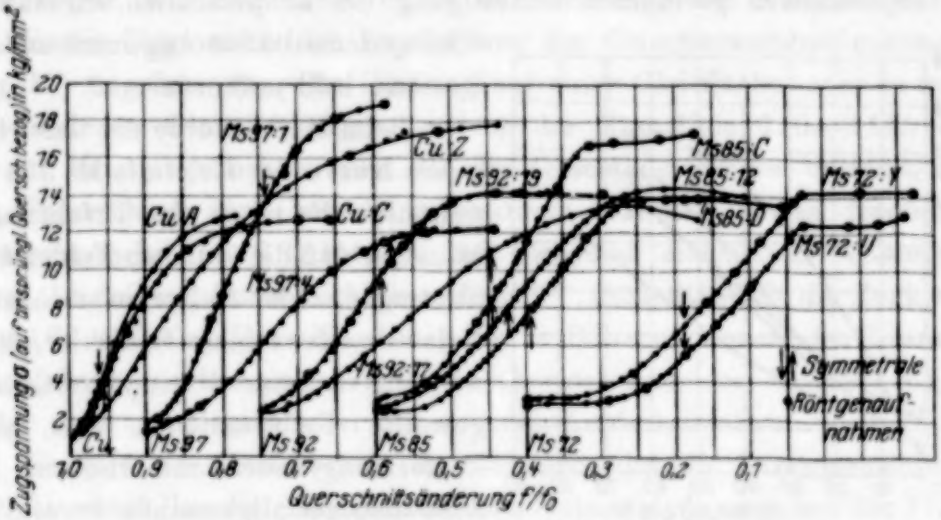


Fig. 19. Zugkurven der untersuchten Kristalle.

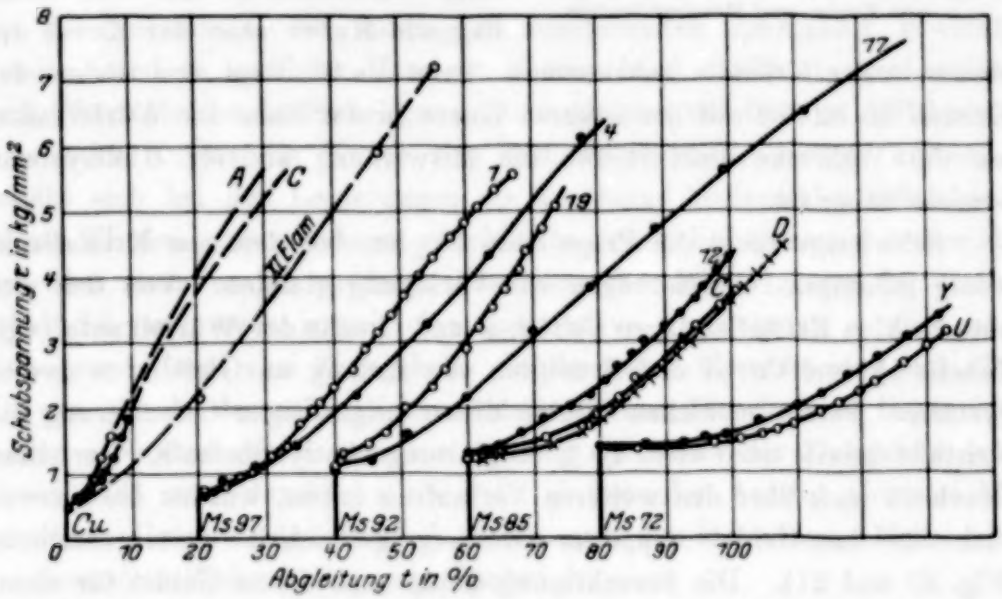


Fig. 20. Schubspannung-Abgleitungskurven der untersuchten Kristalle bis zur Symmetralen.

festigungskurven (Schubspannung τ über Abgleitung t), die in Fig. 20 zunächst nur für das Gebiet einfacher Gleitung wiedergegeben sind. In Fig. 21 sind aus diesen Einzelkurven gebildete mittlere Fließkurven für die verschiedenen Zusammensetzungen einander gegenübergestellt.

Über die Auswahl dieser Mittelkurven sind jedoch noch einige Bemerkungen erforderlich. Aus den Kurven für das Ms 72, Ms 85 und

auch Ms 97 lassen sich ohne Schwierigkeiten Mittelkurven bilden. Dagegen sind die Kurven beim Kupfer und Ms 92 erheblich unsicherer. Soweit die geringe Zahl der untersuchten Kristalle Schlüsse zuläßt, mag das damit zusammenhängen, daß bei höherem Zinkgehalt infolge der noch zu besprechenden geringeren Verfestigung des hauptsächlich wirksamen Gleitsystems die Störung durch andere Systeme bald aufhören muß.

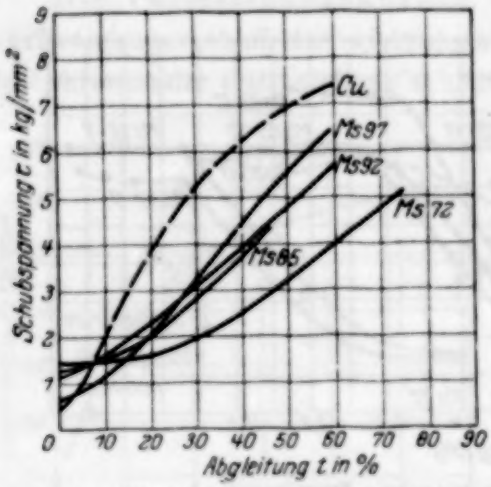


Fig. 21. Schubspannung-Abgleitungskurven von Kupfer- und Messingkristallen.

Beim Ms 92 wurde die tiefer liegende Kurve des Kristalls Ms 92 : 17 gewählt. Es ist ja eine Erfahrungstatsache, daß die üblichen Fehler und Störungen, wie Auftreten mehrerer Kristalle oder feinere Baufehler, Mitwirkung anderer Gleitsysteme, ungewollte Deformationen u. a., den Verformungswiderstand erhöhen. Es wird also im allgemeinen berechtigt sein, anzunehmen, daß die tiefer liegende Kurve eher der Kurve des einwandfreien Kristalls nahekommt. Beim Ms 92 liegt nun zudem der Kristall Ms 92 : 19 mit der höheren Kurve in der Nähe der Würfelkante, wo die Wahrscheinlichkeit für die Mitwirkung anderer Gleitsysteme sowieso höher ist.

Schwieriger liegt die Frage beim Kupfer, bei dem nur Kristalle in wenig günstigen Orientierungen zur Verfügung standen. Von den vier untersuchten Kristallen lagen Cu: *A*, *B* und *C* nahe der Würfelkante (vgl. Tabelle 1), und Cu: *A* und *B* zeigten von Anfang an Gleitlinien zweier Systeme. Ferner erreichen infolge dieser ungünstigen Orientierung die Kristalle bereits nach etwa 10 % Abgleitung die Symmetrale. Um einen Überblick auch über den weiteren Verlauf zu haben, wurden die Kurven auch für das Gebiet doppelter Gleitung gestrichelt weitergezeichnet (Fig. 20 und 21). Die Berechtigung dazu, auch dieses Gebiet für einen Vergleich mit den Messingkurven heranzuziehen, ergibt sich daraus, daß sich beim Kupfer — im Gegensatz zum Messing — nach den vorliegenden Versuchen das Einsetzen doppelter Gleitung im Kurvenverlauf gar nicht oder nur wenig bemerkbar macht, ebenso wie dies früher beim Aluminium* gefunden wurde. Die Kurven dieser Kristalle liegen, verglichen mit

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

dem Verlauf der Messingkurven, insbesondere des Ms 97, unverhältnismäßig hoch (Fig. 21) und auch höher als eine allerdings nur durch wenige ungenaue Punkte belegte Kurve eines günstiger orientierten Kristalls von Miss Elam* (Fig. 20). Der Verdacht, daß die Kupferkurven zu hoch liegen, wird verstärkt durch das Verhalten des Kristalls Cu: *Z*. Bei diesem liegt nach den Ergebnissen der Orientierungsbestimmungen (Fig. 12) ungefähr doppelte Gleitung auf einer Gleitfläche, aber in zwei verschiedenen Gleitrichtungen, entlang der Grenzlinie 110—111, vor. Da der Kristall jedoch so weit von der Grenzlinie entfernt verläuft, daß der Unterschied der Umrechnungsfaktoren auf den beiden fraglichen Systemen mehr als 10 % beträgt, läßt sich eine einheitliche Schubspannungs-Abgleitungskurve nicht berechnen**. Immerhin läßt die Zugkurve (Fig. 19) und ein Überschlag über die in Betracht kommenden Umrechnungsfaktoren erkennen, daß der Gleitwiderstand des Kristalls Cu: *Z* sicher niedriger liegt als bei den anderen Kupferkristallen.

Trotz dieser Unsicherheit im einzelnen gibt die Zusammenstellung Fig. 21 zweifellos die charakteristischen Unterschiede zwischen den Fließkurven der verschiedenen Messinge richtig wieder. Die Veränderungen des Kurvenverlaufs, die durch den zunehmenden Zinkgehalt bewirkt werden, sind in gewisser Hinsicht überraschend. Alle Kurven setzen nach Überschreiten der Streckgrenze zunächst ziemlich flach an. Während aber beim Kupfer die Kurve sich fast sofort steil aufwärts krümmt, schiebt sich bei den Legierungen ein annähernd horizontales Stück ein. Dieses Fließen unter nahezu gleichbleibender Schubspannung erstreckt sich über einen um so größeren Abgleitungsbereich, je größer der Zinkgehalt ist, und zwar, soweit eine quantitative Abschätzung möglich ist, etwa proportional zum Zinkgehalt. Infolgedessen überschneiden sich die Kurven. Trotz der anfänglich mehrfach höheren Streckgrenze liegen im weiteren Verlauf die Kurven um so tiefer, je höher der Zinkgehalt ist. Daran wird auch durch den nunmehr eintretenden Anstieg nichts mehr geändert; dieser erfolgt ebenfalls, wenn auch nur in geringem Maße, mit zunehmendem Zinkgehalt immer flacher.

---

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289—296, 1926.

** Man könnte daran denken, die Umrechnung auf das System $(11\bar{1})$ [112] zu beziehen, das sich, wie oben ausgeführt, als resultierendes System der beiden Gleitsysteme $(11\bar{1})$ [101] und (111) [011] ergibt, und anscheinend die anfängliche Formänderung des Kristalls zu beschreiben gestattet. Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Annahme eines solchen Gleitsystems zunächst nur formalgeometrische Bedeutung hat und keine Rückschlüsse auf die tatsächlichen physikalischen Vorgänge, insbesondere auf die Spannungsverhältnisse erlaubt.

Bereits bei früheren Versuchen an Legierungskristallen aus Zink mit Cadmiumzusatz* hatte sich gezeigt, daß der Anstieg der Kurven mit wachsendem Zusatz abnahm. Dabei war jedoch die Erhöhung der Streckgrenze so groß, daß die Kurven immer noch wesentlich höher lagen als die des reinen Zinks.

Bei den Messingkristallen dagegen macht sich der Zinkgehalt nicht nur in einer solchen geringeren Verfestigung bemerkbar. Im Hinblick darauf, daß die erhöhte Streckgrenze alsbald dadurch kompensiert wird, daß die erst später ansteigenden Messingkurven hinter der steilen Kupferkurve zurückbleiben, kann man sogar im Gegensatz zu den üblichen Vorstellungen über den Einfluß der Legierungsbildung von einer Schwächung des Kristallgitters durch den Zinkzusatz sprechen.

Ablösung des ersten Gleitsystems. Im Verlauf der einfachen Gleitung erreichen die Kristalle aller Orientierungen auf dem Wege nach der Richtung 101 hin früher oder später die Grenzlinie 111 — 100 des Orientierungsdreiecks (vgl. Fig. 13 bis 16). Damit hört die Bevorzugung des Gleitsystems $(1\bar{1}1)$ [101] auf, da jenseits der Grenzlinie das neue Gleitsystem $(1\bar{1}1)$ [110] mechanisch bevorzugt ist, d. h. im Orientierungsdreieck 111—100—101 wird die Schubspannung bzw. der Umrechnungsfaktor $\cos\varrho \cdot \cos\varphi$ [vgl. Gleichung (5)] auf diesem Gleitsystem größer als auf jedem anderen. Auf der Grenzlinie sind die Schubspannungen aus Symmetriegründen auf diesem und dem ersten System gleich groß. Falls beide in Frage kommenden Gleitsysteme im Kristall gleichwertig sind, wie es der strengen kubischen Symmetrie entspricht, muß nun, wie in früheren Arbeiten** ausführlich behandelt wurde, die weitere Verformung durch Gleiten auf beiden Systemen zu gleichen Anteilen erfolgen. Für diese normale „doppelte Gleitung" übernimmt die resultierende Richtung [211] der beiden einzelnen Gleitrichtungen die Stelle der Gleitrichtung. Der Kristall bewegt sich auf der Symmetralen auf 211 zu, dabei gilt für die Orientierungsänderung die Gleichung (2):

$$\frac{\sin\varrho_n}{\sin\varrho_{n+1}} = \frac{f_n}{f_{n+1}},$$

wo jetzt aber für ϱ der Winkel zwischen Stabachse und [211]-Richtung einzusetzen ist.

---

* P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197—225, 1925.

** G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 643—667, 1923; (A) **108**, 28—51, 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927.

Kinematik der Gleitvorgänge nach Überschreiten der Symmetralen. Diesen einfachen Fall finden wir nun bei dem von uns untersuchten Kupferkristall Cu : *C* (Fig. 13) innerhalb der Fehlergrenzen verwirklicht. Dagegen zeigen die in Tabelle 3 und in Abb. 13 bis 16 wiedergegebenen Versuchsergebnisse an den geröntgten Kristallen und eine schematische Zusammenstellung (Fig. 22), daß bei den Messingkristallen die Stabachse mit steigendem Zinkgehalt in zunehmendem Maße in der ursprünglichen Richtung über die Symmetrale hinaus wandert. Erst später biegt sie wieder zur Symmetralen zurück. Die Verformung erfolgt demnach auch im Dreieck 111—100—101 zunächst noch überwiegend auf dem alten System, obwohl die wirksame Schubspannung auf diesem System mit zunehmender Entfernung von der Symmetralen immer mehr hinter der des mechanisch bevorzugten zweiten Systems zurückbleibt.

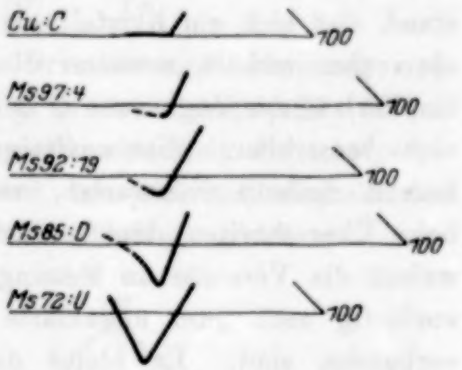


Fig. 22. Orientierungsänderung nach Überschreiten der Symmetralen bei Kristallen verschiedenen Zinkgehalts, zusammengestellt aus Fig. 13 bis 16.

Berechnet man nun entsprechend Tabelle 3 in diesem Dehnungsstadium hinter der Symmetralen die Orientierungsänderung aus der Dehnung unter der Annahme einfacher Gleitung auf dem ersten System, so ergeben sich bei allen Kristallen wesentlich größere Winkeländerungen, als röntgenographisch gemessen sind. Nach Tabelle 3 und nach Fig. 17, in der die gemessenen über den berechneten Winkeländerungen aufgetragen sind, wird die Differenz nach Überschreiten der Symmetralen (erster Quadrant) deutlich größer als vorher (dritter Quadrant). Die röntgenographisch ermittelte Winkeländerung bleibt schließlich um etwa 30 % (bezogen auf den berechneten Wert) hinter der berechneten zurück. Als einzige Erklärung kommt die Annahme in Frage, daß sich das zweite Gleitsystem bereits von der Symmetralen an in entsprechend verstärktem Maße an der Verformung beteiligt, denn die dadurch hervorgerufene Orientierungsänderung auf 110 zu ist nahezu entgegengesetzt der ursprünglichen Bewegung der Stabachse auf 101 zu. Damit stimmt die früher gelegentlich gemachte Beobachtung überein, daß schon von der Symmetralen an schwache Gleitlinien des zweiten Systems auftreten*.

* M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—168, 1928.

Auffällig ist dabei, daß es nach den Messungen (Fig. 17) fast den Anschein hat, als ob der Anteil der zweiten Gleitung mit dem Überschreiten der Symmetralen unstetig zunimmt. Damit würde die früher beobachtete, gleichzeitig einsetzende starke Erhöhung des elektrischen Widerstandes* und der Verlauf der Dichteänderung** übereinstimmen, sowie der Umstand, daß sich ein Kristall aus Ms 72 bei der Alterung (s. w. u.) anders als vorher verhält, wenn er die Symmetralen bereits überschritten hat. Im Verlauf der Zugkurven (Fig. 19) dagegen macht sich die Symmetrale nicht bemerkbar. Eine unstetige Änderung der Verformungsverhältnisse kommt deshalb unerwartet, weil sich jedenfalls die Spannungswerte beim Überschreiten der Symmetralen ganz stetig ändern. Anderseits weisen die Versuche an Messingkristallen darauf hin, daß irgendwelche vorläufig noch ganz ungeklärte Gitteränderungen mit der Verformung verbunden sind. Es bleibt die Möglichkeit anzunehmen, daß diese inneren Vorgänge davon beeinflußt werden, daß sich das Verhältnis der Normal- und Schubspannungen auf den beiden Systemen umkehrt.

Der plötzliche Richtungswechsel im Wege der Stabachse (Fig. 13 bis 16), der erfolgt, nachdem der Kristall sich auf die geschilderte Art und Weise um ein vom Zinkgehalt abhängiges Stück von der Symmetralen entfernt hat, beruht nun darauf, daß das zweite Gleitsystem ziemlich unvermittelt den Hauptanteil der Verformung übernimmt. Die Zusammenstellung Fig. 22 läßt deutlich erkennen, daß dieser Vorgang mit zunehmendem Zinkgehalt seinen Charakter ändert.

Um einen quantitativen Einblick in das Zusammenwirken der beiden Gleitsysteme zu gewinnen, müssen die gemessenen Verformungen in ihre von den beiden Gleitsystemen herrührenden Anteile zerlegt werden. Das läßt sich erreichen, wenn man bedenkt, daß die geometrische Summe der Lagenänderungen auf den beiden Systemen gleich der festgestellten Orientierungsänderung sein muß. Streng genommen müßte diese durch einen Zickzackweg mit sehr kleinen Stufen abwechselnd auf dem einen und auf dem anderen System ersetzt werden. Da jedoch verschiedene Arten der Zerlegung nur Unterschiede innerhalb unserer Fehlergrenzen ergeben, hat es sich als praktisch ausreichend erwiesen, die beobachtete Orientierungsänderung (z. B. von P nach T, Fig. 23) auf folgende Weise in zwei Stücke zu zerlegen: vom Ausgangspunkt P geht man um ein Stück PQ in Richtung der hauptsächlich beteiligten Gleitung vorwärts,

* M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **51**, 321—327, 1928.
** M. Masima und G. Sachs, ebenda **54**, 666, 1929.

vom Endpunkt T in Richtung der zweiten Gleitung rückwärts bis S. Die Größe beider Wege ist dadurch bedingt, daß sie zusammen die gemessene Querschnittsabnahme ergeben müssen. Aus Gleichung (2) ergibt sich leicht:

$$\frac{\sin(P\,101)}{\sin(Q\,101)} \cdot \frac{\sin(S\,110)}{\sin(T\,110)} = \frac{f_P}{f_T}. \tag{6}$$

Bei genauer Übereinstimmung zwischen Orientierungsbestimmung und Dehnung müßten Q und S zusammenfallen in dem Schnittpunkt R der beiden Wegrichtungen. Infolge der Unvollkommenheit der röntgenographischen Orientierungsbestimmung wird das praktisch niemals der Fall sein. Q und S sind dann so zu wählen, daß sie gleich weit vom Punkte R entfernt zu liegen kommen. Die Fig. 23 veranschaulicht den Fall, daß die röntgenographische Orientierungsänderung größer ist, als der gemessenen Dehnung entspricht.

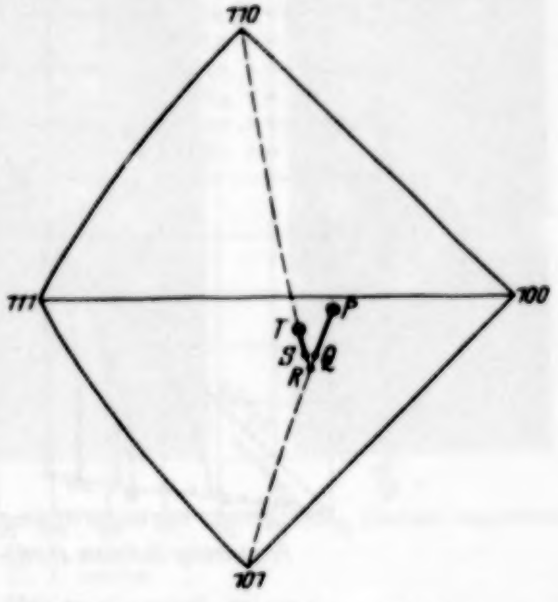


Fig. 23. Zur Berechnung der Abgleitungen bei Beteiligung zweier Gleitsysteme.

Mit Hilfe der Gleichung (3):

$$\Delta t = \frac{\Delta f}{f_m} \frac{1}{(\cos\varrho\cos\varphi)_m}$$

können nun diese Dehnungswerte auf die Abgleitungen der beiden Gleitsysteme umgerechnet werden.

In Fig. 24 sind für die untersuchten Kristalle die Ergebnisse dieser Rechnungen dargestellt. Dabei ist der Betrag zweiter Gleitung über dem Betrag erster Gleitung, beide von der Symmetralen an summiert, aufgetragen.

Die unter 45° vom Nullpunkt aufsteigende Gerade $t_1 = t_2$ entspricht dabei der an der Symmetralen einsetzenden doppelten Gleitung mit gleich großer Beteiligung beider Gleitsysteme, wie sie beim Kupfer vorliegt. Bei den anderen Kristallen steigt die Kurve zunächst flacher an. Die Größe ihrer Neigung bestätigt den bereits aus den Orientierungsbestimmungen Fig. 17 und Tabelle 3 gezogenen Schluß, daß von der Symmetralen an das zweite Gleitsystem einen beträchtlichen Anteil, und zwar nach Fig. 24 etwa 15 % der Gesamtgleitung, übernimmt, und daß die Größe

dieses Bruchteils anscheinend vom Zinkgehalt unabhängig ist, da sich nach Fig. 24, ebenso wie bereits in Fig. 17, die Meßpunkte für die verschiedenen Kristalle um dieselbe Kurve gruppieren. Ob diese tatsächlich, wie in Fig. 24 gezeichnet, eine Gerade ist, d. h. ob das Verhältnis der beiden Gleitbeträge von der Entfernung von der Symmetralen unabhängig ist, darüber läßt die Meßgenauigkeit keine Entscheidung zu.

Gleichzeitig mit dem Richtungswechsel der Orientierungsänderung (Fig. 22) tritt nun auch ein scharfer Knick in den Abgleitungskurven (Fig. 24) auf. Je höher der Zinkgehalt ist, um so später erfolgt der Knick und um so steiler steigt die Kurve dann an, d. h. um so größer ist

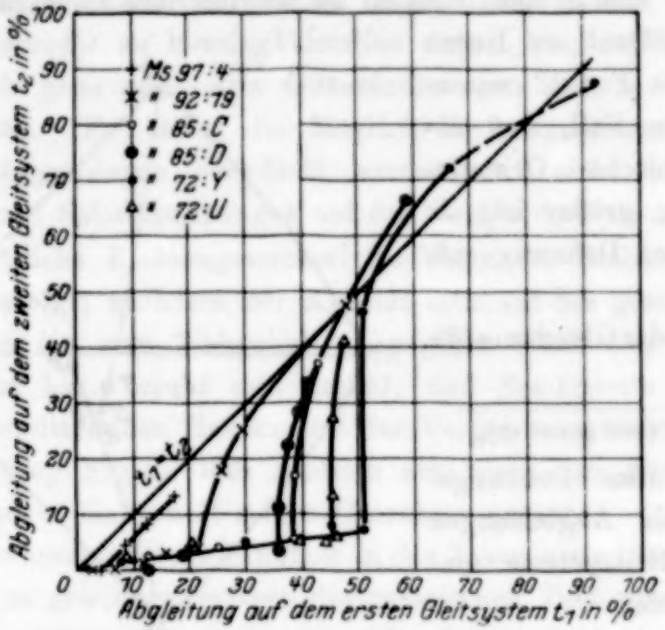
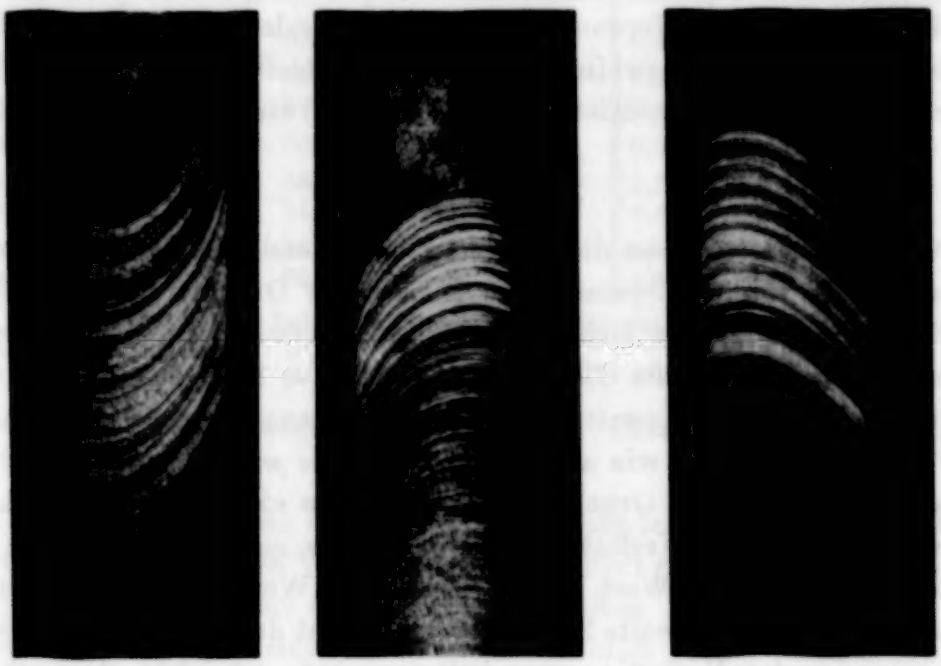


Fig. 24. Beiträge der beiden Gleitsysteme zur Verformung vom Überschreiten der Symmetralen an gezählt.

der Anteil der zweiten Gleitung. Beim Ms 72 schließlich tritt sogar reine Gleitung auf dem zweiten System vor; die Kurve verläuft senkrecht nach oben. Alle Kurven biegen dann allmählich um nach der unter 45° geneigten Geraden des Kupfers hin. Während sich ihr aber die Kurven des Ms 97 und 92 anscheinend asymptotisch nähern, überwiegt beim Ms 72 und 85 die zweite Gleitung zunächst noch so stark, daß die Kurven über die Kupfergerade hinausgehen und erst später wieder zu ihr zurückbiegen.

Diese Vorstellungen erklären den verschiedenen Verlauf der Orientierungsänderungen (Fig. 22), die sich etwa mit den Weg-Zeitkurven gedämpfter Schwingungen vergleichen lassen, wobei die Dämpfung um so kleiner wird, je höher der Zinkgehalt der Kristalle ist. Beim Ms 97

und 92 liegt eine Art doppelter Gleitung auf die Richtung 211 hin vor. Die Stabachse nähert sich nach dem Umbiegen langsam wieder der Symmetralen, ohne diese jedoch zu erreichen. Bei den hochzinkhaltigen Messingen Ms 72 und Ms 85 dagegen biegt der Weg der Stabachse scharf auf die zweite Gleitrichtung 110 hin und rutscht sogar wieder über die Symmetrale zurück. Wenn nicht schon die Brucheinschnürung erfolgt



a b c

Fig. 25. Neuerscheinende Gleitlinien beim Wechsel des Gleitsystems. Dreimal vergrößert.
a) Ms 72: *Y*, erster Wechsel,
b) „ 72: *Y*, zweiter „
c) „ 85: *C*, „ „

und damit die Meßmöglichkeit aufhört, kann dann noch ein zweites Mal ein schroffer Richtungswechsel beobachtet werden.

Häufig bildet sich sowohl beim ersten wie beim zweiten Wechsel bei diesen Kristallen eine Einschnürung aus, in der plötzlich die Gleitlinien des neuen Systems scharf und deutlich hervortreten. Fig. 25a und b zeigen diese Gleitlinien beim ersten und zweiten Richtungswechsel des Kristalls Ms 72: *Y*, Fig. 25c beim zweiten Richtungswechsel des Kristalls Ms 85: *C* in der Brucheinschnürung.

Die Spannungsverhältnisse nach Überschreiten der Symmetralen. Damit sind die komplizierten Verformungserscheinungen nach Überschreitung der Symmetralen auf einfache kristallographische Gleitvorgänge zurückgeführt. Die Gesetzmäßigkeiten, die das geschilderte

Verhalten regeln, ergeben sich aber erst aus der Betrachtung der Spannungsverhältnisse.

Es wurde bereits ausgeführt, daß nach Überschreitung der Symmetralen das zweite Gleitsystem $(1\bar{1}1)$ [110] mechanisch bevorzugt ist gegenüber dem ersten System $(11\bar{1})$ [101]. Die Messingkristalle gleiten jedoch nach den Ergebnissen des vorigen Abschnitts auch dann noch vorwiegend auf dem ersten System, obwohl die zugehörige Schubspannung mit zunehmender Entfernung von der Symmetralen mehr und mehr hinter der des bevorzugten zweiten Systems zurückbleibt. Das Verhältnis der beiden Schubspannungen ist nach Gleichung (5) eine reine Winkelfunktion:

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{\cos\varrho_2 \cos\varphi_2}{\cos\varrho_1 \cos\varphi_1}. \tag{7}$$

Auf der Symmetralen ist dieser Wert gleich 1 und steigt mit zunehmender Entfernung von der Symmetralen je nach der Orientierung um 0,04 bis 0,08 pro Grad. Wenn sich trotzdem nach Überschreiten der Symmetralen zunächst noch das erste Gleitsystem betätigt, so heißt das, daß der Gleitwiderstand auf dem zweiten System mindestens im gleichen Verhältnis (7) größer sein muß, wie auf dem ersten bisher wirksamen System. Mehr kann man jedoch auf Grund von Zugversuchen nicht über die Größe und den Verlauf dieses Verfestigungsunterschiedes aussagen. Nur an einer Stelle läßt sich sein Wert genau bestimmen. Wenn nämlich die Gleitung vom ersten auf das zweite System übergeht, hat das Verhältnis der Schubspannungen das Verfestigungsverhältnis gerade erreicht. Das ist, wie gezeigt, dort der Fall, wo die Stabachse ihren größten Abstand von der Symmetralen erreicht hat und nun wieder zu ihr zurückbiegt (Fig. 13 bis 16 und 22). Für diesen Punkt wurden daher die Verhältniswerte τ_2/τ_1 nach Gleichung (7) berechnet und in Tabelle 4 sowie in Fig. 26 in Abhängigkeit vom Zinkgehalt zusammengestellt. Aus der Fig. 26 ist zu ersehen, daß die Werte innerhalb der Fehlergrenze von etwa 3 % (entsprechend 0,5° Orientierungsunsicherheit) in erster Annäherung auf einer Geraden liegen.

Durch die Verformung tritt also eine um so stärkere Störung der strengen kubischen Symmetrie ein, je größer der Zinkgehalt ist, nämlich in dem Sinne, daß die wirksame Gleitfläche weniger verfestigt wird als eine sie durchkreuzende nicht wirksame Gleitfläche*. Bei Kupfer ist

* M. Polanyi, ZS. f. Krist. **61**, 49—57, 1925 und E. Schmid, ZS. f. Phys. **40**, 54—74, 1926, haben diese stärkere Verfestigung der latenten Gleitflächen bereits bei Zinn und Zink beobachtet. Diese Deutung ihrer Versuche wird aber durch die neuerdings festgestellte Zwillingsbildung bei Zink vorläufig in Frage gestellt.

Tabelle 4. Lage der Gleitsysteme und Schubspannungsverhältnis beim ersten Wechsel des Gleitsystems.
(ϱ = Winkel Stabachse—Gleitrichtung, φ = Winkel Stabachse —Gleitflächennormale).

Bezeichnung	Winkel der Stabachse zu				$\cos\varrho_1 \cdot \cos\varphi_1$	$\cos\varrho_2 \cdot \cos\varphi_2$	$\frac{\cos\varrho_2 \cdot \cos\varphi_2}{\cos\varrho_1 \cdot \cos\varphi_1}$
	Gleitsystem 1		Gleitsystem 2				
	ϱ_1	φ_1	ϱ_2	φ_2			
Cu : *C*	36,5	55,9	36,4	55,8	0,450	0,452	$1{,}00_4$
Ms 97 : 1 *	30,8	65,8	31,3	65.2	0,352	0,358	$1{,}01_7$
Ms 97 : 4 *	32,2	58,3	33,8	56,5	0,444	0,459	$1{,}03_3$
Ms 92 : 19	31,8	59,0	35,3	55,0	0,437	0,467	$1{,}06_9$
Ms 85 : *C*	27,1	66,0	33,1	60,8	0,362	0,408	$1{,}12_8$
Ms 85 : *D*	28,6	61,5	35,3	54,8	0,418	0,470	$1{,}12_3$
Ms 72 : *U*	29,9	61,4	38,4	52,3	0,415	0,479	$1{,}15_6$
Ms 72 : *Y*	25,2	66,3	34,7	57,6	0,363	0,440	$1{,}21_1$

* Die Werte für die beiden Kristalle Ms 97 sind aus den im Text angegebenen Gründen sehr unsicher.

ein solcher Verfestigungsunterschied nicht festzustellen†, bei Ms 72 erreicht er 20 %††.

Bei der Darstellung der Versuchsergebnisse in Fig. 27 ist ein Einfluß der Orientierung auf den Verfestigungsunterschied der beiden Gleitsysteme in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen an Ms 72 ††† nicht zu erkennen. Dies erscheint besonders im Hinblick darauf bemerkenswert, daß die Kristalle erst nach sehr verschieden großen Abgleitungen die Symmetrale erreichen. Auch Kristalle, deren Ausgangslage nahe der Symmetralen liegt, zeigen, falls nicht ganz grobe Störungen auftreten, den vollen Schubspannungsunterschied †††. Anderseits sind beim gewachsenen Kristall solche Abweichungen von der kubischen Symmetrie niemals beobachtet worden ††††. Es muß daher angenommen werden, daß

† Der für Kupfer in Tabelle 4 angegebene Wert 1,004 entspricht nicht einer tatsächlich festgestellten Abweichung von der Symmetralen, sondern nur der Ablesegenauigkeit der Winkel.

†† Daß dieser Wert kleiner ist, als früher (M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928) gefunden, erklärt sich daraus, daß nach den vorliegenden genaueren Untersuchungen die Stabachse infolge der Mitwirkung des zweiten Gleitsystems nur etwa zwei Drittel des Abstandes von der Symmetralen erreicht, welcher damals unter der Annahme reiner einfacher Gleitung berechnet worden war.

††† M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928.

†††† Gegen eine solche Anisotropie im ursprünglichen Kristall, etwa infolge der Herstellungsbedingungen, spricht vor allem die Tatsache, daß sich der Verfestigungsunterschied im Laufe des Zugversuches umkehrt.

sich die Schwächung des wirksamen Gleitsystems in den ersten Stadien der Dehnung ausbildet. Und zwar muß der Unterschied schnell genug wachsen, um den Orientierungseinfluß auszugleichen.

Im übrigen sei nochmals darauf hingewiesen, daß, wie gezeigt, Verfestigungsunterschied und Schubspannungsunterschied der beiden Gleitflächen nur im Augenblick des Richtungswechsels gleich groß sind. Daher darf die Möglichkeit nicht außer acht gelassen werden, daß der Verfestigungsunterschied an der Symmetralen bereits größere Werte erreicht hatte, jedoch infolge der nach Fig. 17 dort einsetzenden stärkeren Beteiligung des zweiten Systems schon wieder nachgelassen hat. Eine der-

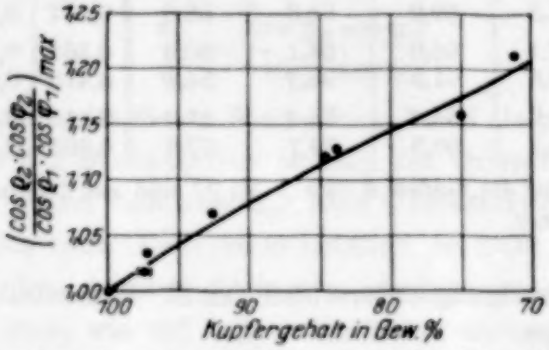


Fig. 26. Schwächung der ersten Gleitfläche gegenüber der zweiten Gleitfläche.

artige Annahme würde auch eine Erklärung geben für das verschiedenartige Verhalten der Messingkristalle beim Anlassen vor und hinter der Symmetralen, das im letzten Abschnitt behandelt wird.

Um nun das Verhalten der Kristalle von der Symmetralen an vollständiger zu überblicken, ist noch eine eingehende Analyse der Kraftverhältnisse durchzuführen. Offensichtlich hängt das unterschiedliche Aussehen der Zugkurven (Fig. 19) bei den verschiedenen Legierungen nach Überschreiten der Symmetralen eng mit der verschiedenartigen Ablösung der beiden Gleitsysteme (Fig. 24) zusammen. Der Übergang von der einfachen zur normalen doppelten Gleitung bei Kupfer macht sich bei den vorliegenden Kristallen, die ja allerdings alle nicht günstig orientiert sind, jedenfalls nur wenig bemerkbar*, ähnlich wie bei früheren Versuchen an Aluminium**. Dagegen ist beim Ms 72 mit dem beschriebenen Wechsel der Gleitsysteme ein scharfer Knick in der Richtung der Lastkurve (vgl. Fig. 19), in der Regel sogar Lastabfall*** verknüpft. Mit

* Die abweichende Angabe von C. F. Elam [Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289—296, 1926] erscheint, da die einzige gebrachte Kurve nur durch wenige Punkte belegt ist, nicht genügend sichergestellt.

** R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

*** M. Masima und G. Sachs, ebenda **50**, 161—186, 1928.

abnehmendem Zinkgehalt verschwindet allmählich diese Unstetigkeit. Der Augenblick, in dem die Symmetrale überschritten wird, macht sich dagegen in den Zugkurven der Messinge nicht bemerkbar.

Fraglich erscheint nun, in welcher Weise die Kraftverhältnisse vom kristallographischen Gesichtspunkt aus dargestellt werden sollen. Die

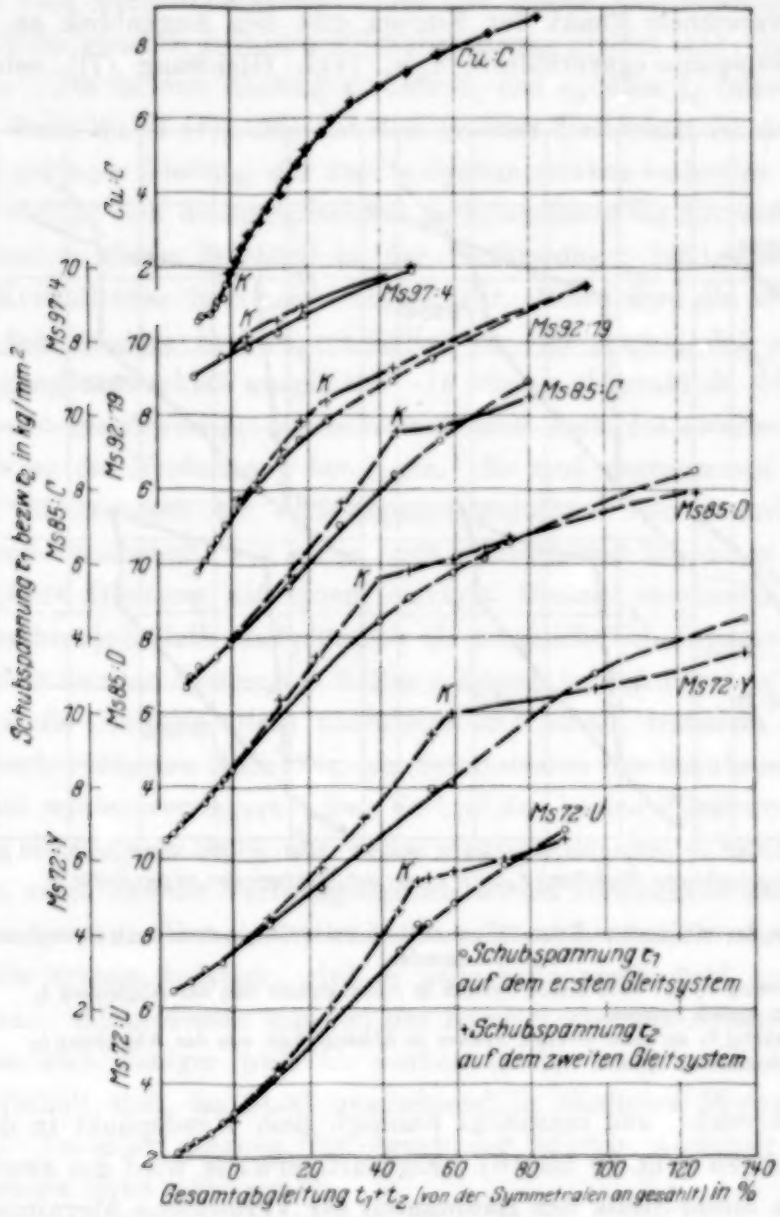


Fig. 27. Verlauf der Schubspannungen auf beiden Gleitsystemen über der Gesamtabgleitung.

Schwierigkeit liegt darin, daß die Zugspannung-Querschnittskurve in zwei Gleitkurven zerfällt, indem gleichzeitig zwei Gleitsysteme unter verschiedenen Schubspannungen um verschiedene Beträge abgleiten. Da

Gleitung auf einem System auch die anderen Gleitflächen verfestigt, ergibt es sich als nächstliegende Darstellung (Fig. 27), die nach Gleichung (5) berechneten Schubspannungen τ_1 und τ_2 auf beiden Systemen in Abhängigkeit von der Gesamtabgleitung $t_1 + t_2$ jenseits der Symmetralen aufzutragen. Dabei ist der Anschaulichkeit halber der Schubspannungsverlauf auf dem jeweils in geringerem Maße beteiligten System gestrichelt. Der mit K bezeichnete Punkt der Kurven gibt den Augenblick an, in dem das Schubspannungsverhältnis τ_2/τ_1 [vgl. Gleichung (7)] seinen

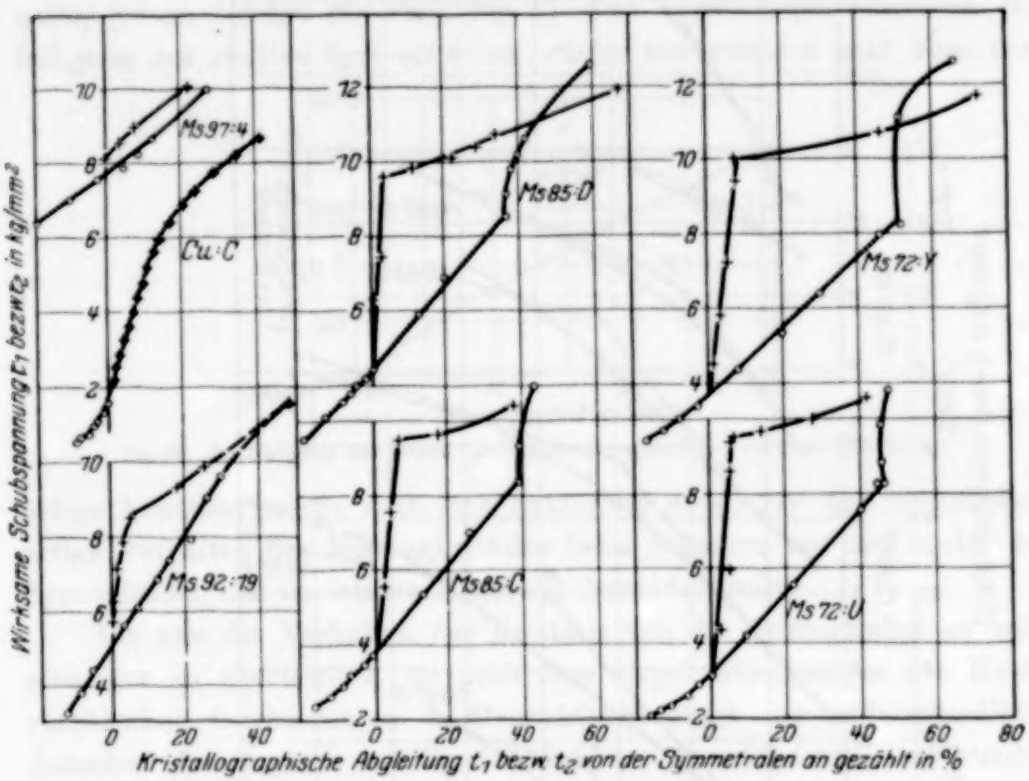


Fig. 28. Fließkurven der untersuchten Kristalle, getrennt für beide Gleitsysteme nach Überschreiten der Symmetralen.

○ Schubspannung τ_1 auf dem ersten System in Abhängigkeit von der Abgleitung t_1 auf dem ersten System,

\+ Schubspannung τ_2 auf dem zweiten System in Abhängigkeit von der Abgleitung t_2 auf dem zweiten System.

größten Wert erreicht, und entspricht demnach dem Wendepunkt in den Orientierungswegen (Fig. 13 bis 16). Eigenartigerweise wird das zweite System, das an dieser Stelle den Hauptanteil der Verformung übernimmt, zunächst nur wenig verfestigt. Im übrigen bieten die Kurven keine neuen Aufschlüsse.

Dem Wesen der Vorgänge scheint vielmehr eine andere, wenn auch weniger anschauliche Darstellungsweise besser gerecht zu werden, bei der

nach Fig. 28 die beiden Schubspannungen τ_1 bzw. τ_2 jeweils über den zugehörigen Abgleitungen t_1 bzw. t_2 aufgetragen sind. Von den Vorgängen hinter der Symmetralen ergibt sich danach unter Berücksichtigung des Gesamtverhaltens der Kristalle etwa das folgende Bild:

Bei Kupfer (Fig. 28) ist, wenn die Symmetrale erreicht wird, praktisch kein Verfestigungsunterschied der beiden Gleitsysteme vorhanden. Unter der gleichen wirksamen Schubspannung gleiten beide Systeme gleich stark. Die beiden Kurven τ_1 über t_1 und τ_2 über t_2 fallen zusammen.

Beim Ms 72 (Fig. 28) mit dem größten Zinkgehalt ist dagegen schon nach geringer Gleitung das zweite System stärker verfestigt als das erste. Es beteiligt sich dementsprechend auch, nachdem die Symmetrale erreicht ist, nur zu einem Bruchteil an der Verformung. Infolgedessen wandert der Kristall über die Symmetrale hinüber. Dabei wird die Schubspannung auf dem zweiten System schließlich so viel größer, daß sie den Verfestigungsunterschied ausgleicht. In diesem Augenblick sind nun beide Systeme gleichwertig; nunmehr muß sich auch das zweite System sehr stark an der Verformung beteiligen. Es muß angenommen werden, daß sich infolgedessen der Verfestigungsunterschied sehr schnell und weitgehend vermindert, wie es ja auch einleuchtend ist, da er durch überwiegende Gleitung auf einem einzigen System entstanden war. Man beobachtet jedenfalls, daß plötzlich die erhebliche Schubspannungserhöhung auf dem zweiten System zur Geltung kommt, so daß dieses auf ein längeres Stück die Gleitung allein übernimmf und behält, trotzdem sich bei dem dadurch bedingten Rückgang zur Symmetralen der Schubspannungsunterschied wieder verringert. Der Verlauf der beiden Fließkurven, wobei τ_2 über ein längeres Stück nur wenig ansteigt, dagegen τ_1 steil in die Höhe geht, zeigt, daß der Verfestigungsunterschied vollkommen zusammenbricht und sogar sein Vorzeichen umkehrt. Da sich nämlich nunmehr nur das zweite System betätigt, wird es seinerseits geschwächt gegenüber dem ersten. Infolgedessen wandert der Kristall über die Symmetrale zurück, wenn auch weniger weit als vorher in der anderen Richtung. Dort wiederholt sich das Spiel anscheinend in ähnlicher Weise ein zweites Mal. Zu einer genauen Verfolgung der zweiten Ablösung reichten die Versuche nicht mehr aus.

Das andersartige Verhalten der Kristalle mit geringerem Zinkgehalt (Ms 92 und Ms 97, Fig. 28) hängt wohl damit zusammen, daß am Wendepunkt der Schubspannungsunterschied zwischen beiden Systemen infolge der geringeren Entfernung von der Symmetralen nur klein ist. Infolgedessen beobachtet man, daß die Gleitung auf dem zweiten System nur

wenig überwiegt und sich das erste System auch weiterhin in starkem Maße beteiligt. Dabei kann sich jedenfalls kein Verfestigungsunterschied mehr zwischen den beiden Systemen ausbilden. Es kommt also, wie geschildert, eine Art doppelter Gleitung entlang der Symmetralen zustande.

Das Altern von Messingkristallen. Aus den geschilderten Versuchsergebnissen haben wir schon mehrfach die Schlußfolgerung gezogen, daß die Zinkatome im Kupfergitter, obwohl sie den Gleitbeginn erschweren, nach einmal eingetretener Gleitung eine mit dem Zinkgehalt wachsende Schwächung des Gleitwiderstandes zur Folge haben. Besonders fällt es auf, daß diese Schwächung nur das wirksame Gleitsystem betrifft, also eine Störung der kubischen Symmetrie bewirkt.

Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte man sich vorstellen, daß es nicht gleichgültig ist, wie die Zinkatome im Gitter gelagert sind. Auf Grund des hexagonalen Gitterbaues des reinen Zinks kann man sich die Zinkatome länglich, etwa mit der Symmetrie eines Rotationsellipsoides, denken. Diese könnten mit ihren Achsen im ungestörten Messingkristall ungeordnet oder aber entsprechend der kubischen Symmetrie gelagert sein, während sie durch den Gleitvorgang in einer durch das Gleitsystem bestimmten Art und Weise gleichgerichtet werden. Ähnliche Gedanken hat auch Johansson* zur Erklärung der magnetischen Eigentümlichkeiten des β-Messings entwickelt. Derartige Vorstellungen haben aber zunächst nur heuristischen Wert, da sie einstweilen in keiner Weise experimentell direkt nachprüfbar sind.

Immerhin erklärt diese Arbeitshypothese qualitativ die beobachteten Erscheinungen. Sie hat uns weiter dazu verholfen, den Alterungseffekt bei diesen Kristallen aufzufinden. Wie Fig. 29 zeigt, tritt nämlich beim Anlassen gedehnter Kristalle auf niedrige Temperaturen, ähnlich wie es vom gewöhnlichen Stahl her bekannt ist, eine neue, erhöhte Streckgrenze auf. Die Überhöhung der neuen Streckgrenze gegenüber dem allgemeinen Kurvenverlauf beträgt nach Fig. 29 maximal fast 15 %. Sie ist also nicht viel kleiner als der gesamte Verfestigungsunterschied zwischen dem ersten und zweiten Gleitsystem im Augenblick der Ablösung (Fig. 26). Anschließend münden allerdings — im Gegensatz zum Stahl — die Kurven wieder annähernd in die ursprüngliche Richtung ein, falls nicht schon durch Entfestigung (bei Temperaturen über 350° C) der Kurvenverlauf herabgedrückt ist. Ein Altern bei Zimmertemperatur konnte dagegen bei unseren Kristallen auch nach ein- bis zweiwöchigem Lagern nie beobachtet werden.

* C. H. Johansson, Ann. d. Phys. [4] 84, 976—1008, 1928.

Wenn der Kristall die Symmetrale überschritten hat, ist ein Alterungseffekt nach Fig. 29 zwar auch vorhanden. Er zeigt jedoch, wie ein Vergleich des Kurvenverlaufs vor und nach der Symmetralen lehrt, einen anderen, viel weniger ausgeprägten Charakter. Man könnte die an der Symmetrale einsetzende Beteiligung des zweiten Gleitsystems für diese deutliche Verringerung des Effekts verantwortlich machen. Bei dem Kristall Ms 72 : *W* schließlich, bei dem sich infolge seiner Ausgangslage (Fig. 12) von Anfang an mehrere Gleitsysteme betätigten, und der infolgedessen auch einen ganz andersartigen, hochliegenden Kraftverlauf

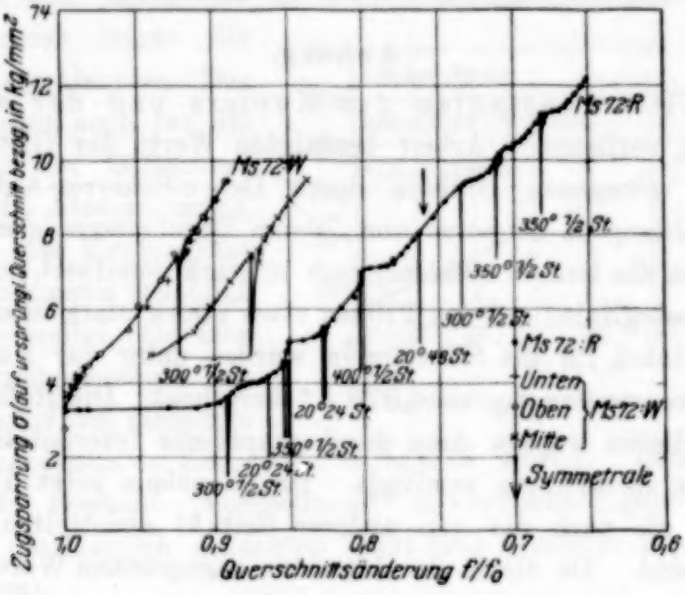


Fig. 29. Alterung von Messingkristallen.

zeigt, war nach Fig. 29 ein Altern nicht nachweisbar. Ein Zusammenhang zwischen dem Altern und der durch einfache Gleitung hervorgerufenen Störung der kubischen Symmetrie dürfte demnach kaum zweifelhaft sein.

Vom Altern bei Eisen und Stahl unterscheidet sich die beschriebene Erscheinung einmal dadurch, daß Eisen bereits bei Zimmertemperatur altert; ferner tritt beim Eisen eine allgemeine Erhöhung des Kurvenverlaufs ein. Dieser letztere Unterschied legt die Erwägung nahe, ob nicht bei Eisen die Wiederherstellung der Streckgrenze und die Erhöhung des Kurvenverlaufs als zwei verschiedene Vorgänge auseinanderzuhalten sind.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die vorliegenden Untersuchungen zwar ein abgerundetes Bild des Verhaltens der untersuchten

Legierungsreihe beim Zugversuch geben. Jedoch kann von einer Deutung der inneren Zusammenhänge zwischen den beobachteten, teilweise recht überraschenden Erscheinungen noch keine Rede sein. Offenbar ist es hierzu nötig, in Feinheiten des Gitterbaues einzudringen, denen gegenüber zurzeit auch unser schärfstes Hilfsmittel, die Röntgenstrahlen, versagt. Die Erscheinungen an Messingkristallen stehen aber damit keineswegs allein. Eine Reihe von Problemen der Metallphysik krankt an der gleichen Schwierigkeit. Infolgedessen muß man sich vorläufig damit begnügen, die Erscheinungen so genau und so umfassend als möglich zu registrieren, um den Weg für die Theorie zu bahnen.

Anhang.

Die Gitterkonstanten des Kupfers und der α-Messinge. Die für die vorliegende Arbeit benötigten Werte der Gitterkonstanten wurden an gezogenen Drähten durch Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Cu—K-Strahlung in Kameras von 70 mm Durchmesser ermittelt. Und zwar wurden die Drähte elektrolytisch so stark versilbert, bis die Silber- und die Messinglinien auf den Filmen etwa gleich stark erschienen. Die Reflexionswinkel für die Silberlinien wurden unter der Annahme einer Silbergitterkonstanten $a_{Ag} = 4{,}078$ Å* berechnet. Die Reflexionswinkel der Messinglinien wurden dann durch graphische Interpolation zwischen benachbarten Silberlinien ermittelt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 5 und Fig. 30, in die auch die von anderer Seite** ermittelten Werte eingezeichnet sind. Da die in der Literatur angegebenen Werte der Silber-

Tabelle 5.

Kupfergehalt		Gitterkonstante, bezogen auf Ag = 4,078 Å	
Gew.-%	Atom-%		
100	100	$3{,}608_7 \pm 0{,}0016$	Aufnahmen in Präzisionskamera
		$3{,}609_0 \pm 0{,}0018$	
100	100	$3{,}608 \pm 0{,}003$	
		$3{,}610 \pm 0{,}002$	
99,7	99,7	$3{,}610 \pm 0{,}004$	
90,8	91,0	$3{,}625 \pm 0{,}003$	
		$3{,}625 \pm 0{,}004$	
71,7	72,3	$3{,}670 \pm 0{,}002$	
63,9	64,5	$3{,}686 \pm 0{,}002$	

* T. Barth und G. Lunde, ZS. f. phys. Chem. **121**, 78—102, 1926.

** E. A. Owen und G. D. Preston, Proc. Phys. Soc. London **36** (I), 49—65, 1923. A. Westgren und G. Phragmen, Phil. Mag. (6) **50**, 311—341, 1925.

gitterkonstanten verhältnismäßig gut übereinstimmen, während die Kupferwerte viel stärker schwanken, erschien eine nochmalige genaue Festlegung* des Verhältnisses $a_{Ag} : a_{Cu}$ erwünscht. Zwei Bestimmungen wurden in einer Präzisionskamera von 118 mm Durchmesser mit einem versilberten Elektrolytkupferdraht und einem verkupferten Elektrolytsilberdraht ausgeführt. Diese führten bei erhöhter Genauigkeit zu dem gleichen Ergebnis (siehe Tabelle 5), so daß sich die Gitterkonstante von Kupfer zu 3,609 Å, bezogen auf einen Silberwert von 4,078 Å, ergibt.

In Fig. 30 sind die Werte der Gitterkonstanten nach Tabelle 5 in Abhängigkeit vom Zinkgehalt in Atomprozent aufgetragen. Innerhalb der Fehlergrenze liegen die Werte auf einer Geraden. Das gleiche gilt aber auch für die dritte Potenz der Gitterkonstanten, für die Atomvolumina. Jedoch wird das Kupfergitter durch den Zinkzusatz erheblich weniger aufgeweitet, als man nach der Mischungsregel aus dem Raumbedarf des einzelnen Atoms im hexagonalen Zinkgitter berechnen würde. Diese Tatsache könnte mit der erwähnten Vorstellung** in Verbindung gebracht werden, wonach sich die länglich gedachten Zinkatome gerichtet in das kubische Gitter einlagern.

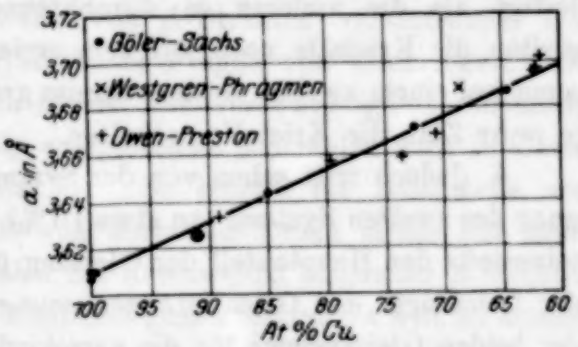


Fig. 30. Gitterkonstante von α-Messingen.

Zusammenfassung.

Einzelne Kristalle aus Kupfer und den α-Messingen werden Zugversuchen unterworfen. Die damit verbundene Orientierungsänderung wird röntgenographisch mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_2{}^0$ verfolgt. Die so bestimmte Verformung wird auf kristallographische Gleitvorgänge zurückgeführt. Auch wenn man von ganz oder nahezu hochsymmetrischen Grenzorientierungen absieht, ist immer von Anfang an eine geringe Mitwirkung anderer als des mechanisch bevorzugten Gleitsystems merkbar. Da ihre Auswirkungen jedoch kaum über die Fehlergrenze hinausgehen, kann man für den Beginn des Zugversuchs mit der einfachen Gleitvorstellung rechnen. Im einzelnen ergibt sich:

* P. P. Ewald und C. Herrmann, ZS. f. Krist. **65**, 1927: Strukturbericht 1913—1926, S. 35—38.

** C. H. Johansson, Ann. d. Phys. **84**, 976—1008, 1928.

1. Alle Kristalle haben eine deutliche Streckgrenze, und zwar steigt die wirksame Schubspannung an der Streckgrenze von 0,4 kg/mm² bei Kupfer erst schnell, dann langsam bis auf 1,4 kg/mm² beim Ms 72.

2. Aus den Zugkurven ergeben sich durch Umrechnung auf kristallographische Größen anscheinend für jede Legierung einheitliche Fließkurven. Diese beginnen mit einem nur wenig ansteigenden Ast, der um so länger wird, je höher der Zinkgehalt der Kristalle ist. Der Anstieg der Kurven erfolgt beim Kupfer sofort und steil, beim Ms 72 erst nach etwa 20 % Abgleitung und flacher.

3. Bei den Messingen wird das wirksame Gleitsystem weniger verfestigt als die anderen es durchkreuzenden Systeme. Infolgedessen gleiten die Kristalle noch auf dem ersten System, wenn die Schubspannung auf einem zweiten System bereits größer ist, und zwar um so länger, je mehr Zink die Kristalle enthalten.

4. Jedoch tritt schon von der Symmetralen an eine stärkere Beteiligung des zweiten Systems (zu etwa 15 %) ein, bis dieses ziemlich plötzlich seinerseits den Hauptanteil der Gleitung übernimmt. Durch Kombination der Dehnungs- und Orientierungsmessungen gelingt es, das Wechselspiel der beiden Gleitsysteme für die verschiedenen Legierungen klarzustellen.

5. Der Wechsel der Gleitsysteme wird durch eine Spannungsbedingung bestimmt. Und zwar erfolgt er dann, wenn der Unterschied der Schubspannungen auf den beiden Gleitsystemen einen für jede Legierung festen Wert erreicht, der von Null bei Kupfer fast linear mit dem Zinkgehalt bis auf etwa 20 % beim Ms 72 steigt.

6. Der Verlauf der Kraftkurven nach Überschreiten der Symmetralen läßt sich in die Anteile, die von den beiden Gleitsystemen herrühren, zerlegen. Das verschiedenartige Verhalten der Legierungen wird damit auf das verschiedenartige Zusammenwirken der beiden Gleitsysteme zurückgeführt.

7. Bei Kristallen aus Ms 72 wird ein Alterungseffekt aufgefunden, und seine Zusammenhänge mit den sonstigen Eigenschaften der Kristalle erörtert.

8. Im Anhang werden die Gitterkonstanten der Messinge durch Vergleichsaufnahmen mit Silber bestimmt, und zwar steigen sie linear mit dem Zinkgehalt von 3,609 Å bei Kupfer auf 3,686 Å bei Messing mit 64,5 Atom-% Cu.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei für die Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hahn-Meitner, Berlin-Dahlem.)

Eine Wilsonapparatur für beliebige Unterdrucke.

Von **J. Petrová** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 2. März 1929.)

Es wird eine modifizierte Wilsonapparatur beschrieben, die es ermöglicht, sowohl α- wie β-Strahlenbahnen bis zu Drucken von 3 cm gut ausgebildet zu erhalten.

Die Kenntnis der Reichweite von β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit ist für viele physikalische Fragen von Wichtigkeit. Da die Reichweiten mit der vierten Potenz der Geschwindigkeit abnehmen, so können selbst verhältnismäßig energiereiche β-Strahlen auch in Gasen nur kleine Bahnstrecken durchlaufen. So beträgt die Reichweite von 20 000 Volt-Elektronen in Luft von normalem Druck sicher nur mehr einige Millimeter. Wenn man daher die Reichweiten langsamer β-Strahlen aus Wilsonschen Nebelbahnen möglichst genau bestimmen will, so müssen in der Nebelkammer entsprechend kleine Drucke erzeugt werden können.

Arbeitet man hierbei nach der von C. T. R. Wilson* zuerst angegebenen Methode, wonach die Expansion durch plötzliche Verbindung des unter dem beweglichen Kolben befindlichen Raumes mit einem evakuierten Raume erzielt wird, so ist leicht einzusehen, daß man in der Nebelkammer nicht zu beliebig tiefen Drucken herabgehen kann. Denn wenn der die Kolbensenkung bewirkende Druck in der Nebelkammer unter einen bestimmten Wert sinkt, wird die Senkung nicht rasch genug erfolgen, und man erhält keine scharfen Nebelbahnen.

Eine ganz andere Methode der Expansionsauslösung rührt von P. L. Kapitza** her, der starke gespannte Federn, die plötzlich entlastet werden, angewendet hat. Dieselbe Methode hat später auch O. Klemperer*** benutzt. Kapitza hat bei seinen α-Strahlaufnahmen bis zu Drucken von 10 cm Hg herab gearbeitet. Klemperer, der die α-Strahlbahnen in ihre einzelnen Nebeltröpfchen aufgelöst hat, gibt an, daß er nicht unter einige Zentimeter Druck in der Nebelkammer herabgehen konnte, ohne lästige Störungen zu erhalten. Auf diesen Punkt soll weiter unten noch kurz eingegangen werden.

---

* C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 285, 1911.
** P. L. Kapitza, ebenda **106**, 602, 1924.
*** O. Klemperer, ZS. f. Phys. **45**, 225, 1927.

Im folgenden sei eine Apparatur beschrieben, mit der es möglich war, noch bei 2,44 cm Enddruck in der Nebelkammer recht gut ausgebildete α-Strahlenbahnen zu sehen, also bei einem Druck, der nur etwa 0,5 cm über dem Druck des gesättigten Wasserdampfes lag.

Das Prinzip der Auslösung beruht auch hier auf der Verwendung des Überdrucks in einem Raume gegenüber einem evakuierten Raume, aber diese beiden Räume sind vollständig getrennt von der Nebelkammer,

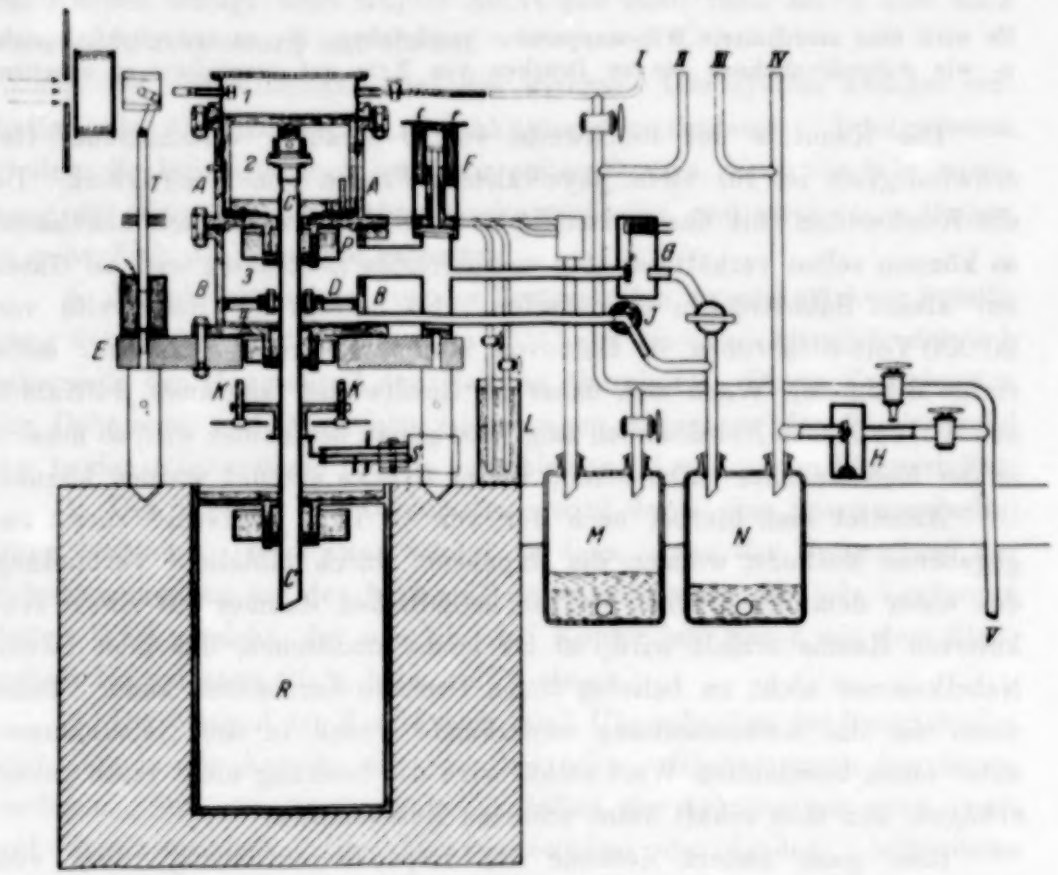


Fig. 1.

so daß der in ihr herrschende Druck keinerlei Einfluß auf die Expansionsgeschwindigkeit ausübt und beliebig gewählt werden kann*.

Wie aus Fig. 1, die eine Zeichnung in ungefähr achtmal verkleinertem Maßstab darstellt, ersichtlich ist, besteht die Apparatur im wesentlichen aus vier voneinander getrennten Räumen: Raum 1 stellt die Nebelkammer dar. In die Nute einer unten plangeschliffenen Messingplatte, die eine kreisrunde Öffnung von 17,3 cm Durchmesser hat, ist ein 4,7 cm hoher

* Die spezielle Form der Expansionsauslösung sowie die Durchkonstruierung der Apparatur rühren von dem Techniker der Abteilung, Herrn R. Zauner, her.

Glasring eingekittet, der oben mit einer kreisrunden, 1 cm dicken Spiegelglasplatte luftdicht abgeschlossen ist. In den Glasring sind zwei Löcher von 1 cm Durchmesser gebohrt, in welche einerseits ein Hahn mit der Zuführung zum Manometer und zu der Pumpe, andererseits ein Messingrohr mit besonderer Vorrichtung zur Befestigung und Abschirmung des aktiven Präparats eingesetzt sind.

Den Boden der Nebelkammer bildet ein 0,5 cm starker und 13 cm hoher Messingkolben, der sich in dem Messingzylinder A bewegt und den Raum 1 von dem Raume 2 luftdicht abschließt. Der Boden des Zylinders A trägt eine 1 cm dicke, fest aufgeschraubte Filzplatte, auf die der Kolben am Ende der Expansion aufschlägt. Der Zylinder A ist auf einen Zylinder B von denselben Dimensionen und gleicher Beschaffenheit aufgesetzt. Beide Zylinder, die aus Gußstücken abgedreht worden sind, tragen am oberen und unteren Rande etwa 3 cm breite Flansche, die an den einander zugewendeten Seiten plangeschliffen und mit einigen Löchern versehen sind, so daß man an diesen Stellen die einzelnen Teile der Apparatur zusammenschrauben kann. In der Mitte des hohlen Kolbens ist auf einem nach unten gerichteten Ansatz ein Kardangelenk aufgehängt, das am unteren Ende eine breite Schraube trägt. Diese Schraube verbindet den Kolben mit dem Messingrohr C, das durch die beiden Zylinder A und B hindurchgeführt und fest verbunden ist mit der kreisrunden Metallscheibe D, die die beiden Räume 3 und 4 luftdicht voneinander abschließt. Der Zylinder B ist auf einer 4 cm dicken Eisenplatte E von 50 cm Durchmesser, die mittels drei Füßen auf einem Betonblock aufgestellt ist, montiert.

Die Räume 3 und 4 haben seitwärts eine Zuführung zur Pumpe und werden vor jeder Expansion auf einen bestimmten gleichen Druck ausgepumpt. Um die Nebelkammer zu expandieren, läßt man in den Raum 3 Luft von Atmosphärendruck einströmen; dadurch wird die Scheibe D nach abwärts gedrückt und reißt den Kolben mit. Die Expansion wird durch Einschalten des elektrischen Stromes in der Spule des Ventils F eingeleitet, der einen Eisenkern hochhebt und dadurch die Verbindung des Raumes 3 mit der Außenluft herstellt. Der Druck in der Nebelkammer beeinflußt die Geschwindigkeit der Expansion nicht, er kann beliebig klein sein, es ist nur nötig, daß auch im Raume 2 derselbe Druck wie in 1 herrscht, was durch gleichzeitiges Auspumpen beider Räume über das Ölgefäß N erreicht wird. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, ist die Expansionsgeschwindigkeit allein durch den Druckunterschied in den Räumen 3 und 4 bedingt; dieser kann eine Atmosphäre erreichen, aber

auch kleinere Druckunterschiede genügen. Meistens wurde mit einem Druckunterschied von 60 cm Quecksilber gearbeitet. Um beim Öffnen des Ventils *F* ein Eindringen der äußeren Luft in den Raum 4 zu verhindern, wurde das Ventil *G* in den Weg gesetzt, dessen Spule gleichzeitig mit der Spule des Ventils *F* eingeschaltet wird und dadurch mittels eines oben mit Eisenkern versehenen Hebels die Zuleitung zum Raume 4 abschließt. Die Konstanz der Expansionsgeschwindigkeit wird durch einen Druckregulator gesichert, der in üblicher Weise aus einem Quecksilbermanometer mit elektrischen Kontakten besteht, welche den Motorstrom der Gaedeschen Kapselpumpe abwechselnd ein- und ausschalten. Sobald die Pumpe ausgeschaltet ist, schließt gleichzeitig eine Feder in der Sperre *H* die Apparatur von der Pumpe ab.

Nach der Expansion werden die Räume 3 und 4 automatisch wieder ausgepumpt, und der Kolben wird durch gelindes Einsaugen der äußeren Luft durch den Dreiweghahn *J* in den Raum 4 hochgehoben, bis die zwei an dem Messingrohr *C* angebrachten Schrauben *K* auf die Eisenplatte aufschlagen und dadurch eine definierte und konstante Anfangsstellung des Kolbens sichern. Mit Hilfe der Schrauben *K* kann das Expansionsverhältnis nach Bedarf variiert werden.

Für ein sicheres Funktionieren der Apparatur ist es nötig, die vier Räume gegeneinander und auch nach außen absolut luftdicht zu halten. So muß der Raum 1 vom Raume 2 abgeschlossen werden, da sonst Wirbel in der Nebelkammer entstehen würden; das geschieht in der Weise, daß man in den Raum 2 so viel Öl vom Reservoir *L* einsaugen läßt, daß der Kolben in seiner Anfangsstellung noch in Öl steht. Damit das Öl bei der Expansion nicht aufwärts in die Nebelkammer gepreßt wird — was ebenfalls zu Störungen durch Ölnebel Veranlassung geben würde —, wurden in den Kolben zwei Rillen von je 1 cm Breite gedreht, in die zwei dicht einpassende Filzstreifen eingeklebt sind. Der Kolben hat außerdem eine einfache Führung, die eine eventuelle Drehung verhindern soll. In den Boden des Zylinders *A* wurden ein Ölstandrohr und ein Zuleitungsrohr zum Manometer und zur Pumpe eingelötet. Das überschüssige Öl wird in der Wulfeschen Flasche *M* gesammelt.

Der Raum 2 ist durch das oben und unten offene Kolbenrohr *C* mit einem großen Vorvakuum *R* in Verbindung, welches aus einem Eisenblechgefäß von 35 Liter Inhalt besteht und den Zweck hat, den Druck im Raume 2 während einer Serie von Aufnahmen konstant zu halten. Um den Raum 2 gegen den Raum 3 abzudichten, ist das Rohr *C* durch einen 3 cm hohen Gummistopfen, der am Boden des Zylinders *A* befestigt ist,

geführt. Der Gummistopfen taucht in ein Ölbecken P, das ebenfalls vom Reservoir L gefüllt wird, und zwar derart, daß immer etwas Öl zur Scheibe D abfließt und dort eine luftdichte Abtrennung des Raumes 3 gegen den Raum 4 sichert. Die Scheibe D trägt am Außenrand in einer Rille einen Filzstreifen ähnlich wie der Kolben. Der Raum 4 wird an der Stelle, wo das Kolbenrohr herausragt, nach außen auf dieselbe Weise luftdicht abgeschlossen, wie es schon oben für den Raum 2 beschrieben worden ist. Ebenso kann man das Vorvakuum R mit Öl dicht halten. Das beim Expandieren aus den Räumen 3 und 4 in die Rohre herausgeschleuderte Öl wird in der Wulfeschen Flasche N wieder gesammelt. Die mit I., II. und III. bezeichneten Zuleitungen führen zu den Manometern für die Räume 1, 2 und 3, IV. ist die Zuleitung zum Druckregulator, V. die Zuleitung zur Gaedepumpe.

Die Verschlußplatten der Nebelkammer waren wie üblich von zwei Gelatineschichten überzogen. Für die Anbringung eines elektrischen Feldes wurde eine sehr einfache Vorrichtung S konstruiert, die aus drei isolierten Metallstäbchen besteht. Die beiden äußeren Stäbe sind fixiert und mit Zuleitungen zu einer Hochspannungsbatterie versehen, der untere ist außerdem mit der unteren Gelatineschicht verbunden, der mittlere Stab ist mit der oberen Gelatineschicht verbunden und wird gegen das obere Stäbchen federnd gedrückt, so daß in der Nebelkammer zunächst dauernd ein elektrisches Feld herrscht. Kurz vor Ende der Expansion wird die Feder vermittelst des Kolbenrohres C nach unten gebogen, wodurch sie mit dem unteren Stäbchen in Berührung kommt. Auf diese Weise wird das elektrische Feld, unmittelbar bevor die Strahlen in die Nebelkammer eintreten, ausgeschaltet. Bei den später zu beschreibenden Versuchen mit Unterdruck wurde meistens mit einer Feldstärke von etwa 50 Volt pro Zentimeter gearbeitet.

Die Nebelkammer wurde von der Seite mit einer Spiegelbogenlampe Artisol der Firma Hahn-Goertz belichtet, die schon in der Arbeit von L. Meitner und K. Freitag* benutzt worden war. Im Augenblick des Photographierens wurde ein Strom von 30 Amp. durch die Kohlen geschickt. Für einen Teil der photographischen Aufnahmen wurde ein stereoskopischer Schlitzverschlußapparat von der Brennweite 12,5 cm und dem Öffnungsverhältnis von $F: 4{,}5$ benutzt. Da die größte mit dem Schlitzverschluß anwendbare Belichtungszeit von $^1/_{10}$ Sekunden für Erzeugung lichtstarker β-Strahlenaufnahmen noch zu kurz war, wurde die

* L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.

Belichtungszeit mit Hilfe eines Pendels geregelt und betrug ungefähr 0,17 Sekunden. Die Exposition beginnt in dem Augenblick, da der Schirm T die Lichtstrahlen der Bogenlampe freigibt, und endet, sobald das Pendel durch einen Kontakt den Strom schließt, der die Verschlußvorrichtung des photographischen Apparats in Tätigkeit setzt. Sämtliche Mechanismen werden dabei mit Hilfe von Elektromagneten in Gang gebracht. Die Auslösungen waren so eingestellt, daß kurz vor dem Ende der Expansion die photographische Kammer geöffnet wurde. Später wurde mit einer sehr lichtstarken Stereo-Schlitzverschlußkamera mit zwei Objektiven Rüo Caleinar von der Brennweite 12,5 cm und dem Öffnungsverhältnis $F:2{,}5$ gearbeitet. Die Objektive konnten mittels einer Schneckengangfassung auf Objektabstände zwischen 0,35 und 2 m beliebig eingestellt werden. Der Apparat ist von der Rüo-Optik G. m. b. H. in Rüdersdorf bei Berlin bezogen worden. Um gegen Erschütterungen geschützt zu sein, wurde der photographische Apparat an einem Balken befestigt, der in die Seitenwände des Zimmers eingelassen war.

Die Apparatur wurde anfänglich auf einem festen Tische aufgebaut. Schon die ersten Aufnahmen zeigten jedoch, daß die Erschütterungen bei der Expansion zu groß waren. Daher wurde der ganze Apparat auf einem Betonblock aufgestellt und mit zwei starken, im Beton zum Teil eingemauerten Schrauben festgeschraubt.

Mit der beschriebenen Apparatur wurden Aufnahmen von α- und β-Strahlen in Luft bei verschiedenen Drucken gemacht. Die Leistungsfähigkeit des Apparats sei durch drei Aufnahmen belegt. Tafel 1, Nr. 1 zeigt eine Aufnahme von β-Strahlen von Ra D beim Druck von 15,5 cm Quecksilber 2,2 mal verkleinert; desgleichen Nr. 2 eine β-Strahlenaufnahme bei 3,9 cm Hg; Nr. 3 ist eine Aufnahme von α-Strahlen von Ra C′ beim Druck von 4,6 cm Quecksilber in natürlicher Größe, die sehr gut ausgebildete δ-Strahlen erkennen läßt, wie sie bisher in Luft kaum erzielt worden sind.

Vor dem aktiven Präparat befand sich ein Spalt, der die Strahlen ausblendete und der bereits etwa 1 mm vor Schluß der Expansion freigegeben wurde. Es sind noch beim Druck von 3 cm Quecksilber Aufnahmen von beiden Strahlenarten gemacht worden, wobei der Wasserdampfdruck allein schon 67% des Gesamtdruckes betragen hat. Es sind niemals, auch nicht bei den kleinsten Drucken, störende Wirbelbildungen in der Nebelkammer beobachtet worden, wie sie O. Klemperer angibt*.

* O. Klemperer, l. c.

Die Strahlen bei sehr kleinen Drucken haben jedoch ein diffuses Aussehen, obwohl jedesmal mit dem durch Ausprobieren festgestellten günstigsten Expansionsverhältnis gearbeitet wurde. Dieses Diffuswerden der Strahlenbahnen rührt offenbar davon her, daß sich die Ionen infolge der mit abnehmendem Drucke wachsenden Diffusionsgeschwindigkeit schnell aus der Strahlenbahn entfernen. Bei kleineren Drucken wird das günstigste Expansionsverhältnis begreiflicherweise immer größer, weil bei adiabatischer Expansion die Luft sich stärker abkühlt als der Wasserdampf, da das Verhältnis C_p/C_v für Luft größer ist als für Wasserdampf. Eine Übersicht über die Änderung des Expansionsverhältnisses mit dem Druck gibt folgende durch Beobachtung von α-Strahlenbahnen bei der Temperatur von 22° C gewonnene Tabelle; P ist der Anfangsdruck, P' der Enddruck, $E = \frac{P-p}{P'-p}$ das Volumenexpansionsverhältnis, wobei p der Dampfdruck des gesättigten Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur ist (= 1,98 cm Hg).

Experimentell bestimmtes Expansionsverhältnis bei verschiedenen Drucken.

P	P'	E	P	P'	E
2,94	2,44	2,08	7,26	5,51	1,49
3,96	3,11	1,75	10,56	7,92	1,44
4,26	3,31	1,72	11,83	9,09	1,38
5,46	4,11	1,63	18,95	14,82	1,32

Vom Anfangsdruck von 18,95 cm Quecksilber ab änderte sich das günstigste Expansionsverhältnis praktisch nicht mehr und behielt bis zu normalem Druck den konstanten Wert 1,32. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von C. T. R. Wilson* angegebenen Expansionsverhältnis von 1,31, das nötig ist, damit auch die positiven Ionen als Kerne wirken.

Die hier beschriebene Apparatur arbeitet mit sehr guter Reproduzierbarkeit und Sicherheit bis zu sehr kleinen Drucken in der Nebelkammer, wobei die ganze Handhabung der Apparatur sehr einfach ist.

Die Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie auf Anregung von Frl. Prof. Lise Meitner ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Frl. Prof. Meitner für die dauernde Unterstützung während der Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

* C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **59**, 338; **61**, 240, 1897.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hahn-Meitner, Berlin-Dahlem.)

Über die Reichweiten der β-Strahlen von Ra D nach der Wilsonmethode.

Von J. Petrová.

Mit 6 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. (Eingegangen am 2. März 1929.)

Es wurden mit der in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Apparatur die Reichweiten der β-Strahlen von Radium D bei verschiedenen Drucken bestimmt. Insgesamt wurden 2070 Bahnen ausgemessen. Für die zwei stärksten sekundären β-Strahlgruppen konnten die mittleren und maximalen Reichweiten in Luft abgeleitet werden; außerdem wurde das Vorhandensein eines den primären β-Strahlen des Ra D zugehörigen Bereiches kleiner Reichweiten mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen.

A. Einleitung.

Die Korpuskularstrahlen ionisieren bekanntlich beim Durchdringen von Materie die getroffenen Moleküle und verlieren dadurch allmählich ihre kinetische Energie. Die Strecke, die ein Korpuskularstrahl vom Ausgangsort bis zum vollständigen Verbrauch seiner Energie durchläuft, wird als Reichweite bezeichnet; sie ändert sich mit der Anfangsenergie des Strahles und mit der Natur der durchlaufenen Substanz. Während man bei den α-Strahlen frühzeitig erkannt hatte, daß die Teilchen gleicher Geschwindigkeit gleiche Reichweite haben, und daß die Reichweite der dritten Potenz der Anfangsgeschwindigkeit des α-Strahles proportional ist, blieb der Absorptionsvorgang der β-Strahlen lange ungeklärt. Da man bei den Untersuchungen der Kathodenstrahlen und β-Strahlen gefunden hatte, daß ihre Absorption einem Exponentialgesetz folgt, wurde vielfach geschlossen, daß die β-Strahlen im Gegensatz zu den α-Strahlen keine definierte Reichweite besitzen. Spätere, mit homogenen β-Strahlen und Kathodenstrahlen ausgeführte Versuche ergaben jedoch, daß die Absorption der Elektronen mit definierten Energieverlusten verknüpft ist*, und Whiddington** wies als erster nach, daß die Änderung der Geschwindigkeit mit der Dicke x der durchlaufenen Substanz durch eine Beziehung von der Form gegeben ist:

$$v_0^4 - v_x^4 = a x,$$

* W. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 612, 1909; **84**, 141, 1910; **87**, 310, 1912; O. v. Baeyer, Phys. ZS. **13**, 485, 1912; J. Danysz, Journ. de phys. (5) **3**, 949, 1913.

** R. Whiddington, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 360, 1912; **89**, 559, 1914.

wobei a eine Konstante, v_0 die Anfangsgeschwindigkeit und v_x die Geschwindigkeit nach Durchlaufen der Strecke x darstellt. Diese Formel war schon früher von J. J. Thomson aus theoretischen Überlegungen abgeleitet worden und Whiddington folgerte aus ihrer Gültigkeit, daß auch den β-Strahlen eine definierte Reichweite zugeschrieben werden muß.

Eine genaue Theorie des Energieverlustes der β-Strahlen beim Durchgang durch Materie ist von N. Bohr in zwei Arbeiten* gegeben worden. In der ersten Arbeit zeigte Bohr, daß für große Geschwindigkeiten die Whiddingtonsche Gleichung angenähert gilt und daß sich der Wert der Konstanten a aus der Theorie in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten errechnet. In der zweiten Arbeit entwickelte Bohr eine eingehende Theorie der ganzen Vorgänge, in der er direkt eine Formel für die Reichweite der β-Strahlen ableitete und sie in Übereinstimmung mit den Resultaten von R. W. Varder** fand, der aus Ionisationsmessungen auf das Vorhandensein einer Reichweite geschlossen und relative Reichweiten für verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten und verschiedene durchlaufene leichte Materialien angegeben hatte. In schweren Metallen ist die Zerstreuung der β-Strahlen im Vergleich mit der wahren Absorption so erheblich, daß man auf diese Weise die Reichweite nicht mehr bestimmen konnte. Die Ionisation zeigte einen exponentiellen Abfall mit der absorbierenden Schichtdicke.

Neuerdings hat Schonland*** eine Versuchsanordnung verwendet, die es erlaubte, die praktischen Reichweiten auch in schweren Elementen zu bestimmen. Die untersuchte Folie wurde mit homogenen Kathodenstrahlen bekannter Geschwindigkeit bestrahlt. Es wurde mittels Faradaykäfig der Bruchteil der durchgelassenen, der in der Folie absorbierten und der rückdiffundierten Elektronenmenge gesondert gemessen. Schonland fand seine Messungen in guter Übereinstimmung mit den Bohrschen Berechnungen.

Da die Elektronen infolge der Streuung eine vielfach gekrümmte Bahn durchlaufen, geben die vorstehend besprochenen Versuche nur die sogenannten praktischen und nicht die wahren Reichweiten. Denn der krumme Verlauf der Strahlen kann bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt werden.

Dagegen bietet die Wilsonsche Nebelmethode die Möglichkeit, die wahren Reichweiten der Elektronen zu ermitteln, da sie die Bahn eines

---

* N. Bohr, Phil. Mag. (6) **25**, 10, 1913; **30**, 581, 1915.

** R. W. Varder, ebenda **29**, 725, 1915.

*** B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 235, 1923; **108**, 187, 1925.

einzelnen Strahles genau zu verfolgen gestattet. Trotzdem ist sie bisher für Reichweitemessungen an Elektronen relativ wenig ausgenutzt worden. C. T. R. Wilson* bestimmte die Reichweiten von Photoelektronen, die in der Luft durch Absorption der K_α- und K_β-Strahlung des Silbers und des Kupfers ausgelöst wurden. Seine Resultate stellte er durch folgende Gleichung dar:

$$V = 21\,000\sqrt{R},$$

wo R die mittlere Reichweite in Zentimetern und V die Energie der Photoelektronen in Volt bedeuten. Die Energie der Photoelektronen wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß die Absorption im K-Niveau des Stickstoffs erfolgt.

J. M. Nuttall und E. J. Williams** haben die Reichweiten von Photoelektronen gemessen, die in reinen Gasen durch Absorption von monochromatischer Röntgenstrahlung entstanden sind. Die gefundenen Werte waren ungefähr in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von C. T. R. Wilson. Nuttall und Williams konnten aber für eine bestimmte Wellenlänge der Röntgenstrahlen und ein bestimmtes Gas nur etwa 20 Bahnspuren ausmessen, wobei die einzelnen Werte um $\pm$ 30 % um den gemittelten Wert schwankten.

Reichweitemessungen an β-Strahlen bekannter und definierter Geschwindigkeiten sind von L. Meitner gemeinsam mit W. Santholzer*** nach der Wilsonmethode in Angriff genommen worden. Es wurden hierzu die β-Strahlen von Ra D gewählt, weil Ra D im wesentlichen zwei Gruppen von β-Strahlen genau bekannter Geschwindigkeit aussendet****. Die aus den Messungen erhaltene Reichweitekurve ergab nach Korrektur auf die visuell geschätzten Krümmungen der Bahnen zwei Maxima bei etwa 1,2 und 1,7 cm. Diese Werte müssen die mittleren Reichweiten der beiden Gruppen von 33 und 39 % Lichtgeschwindigkeit darstellen. Sie sind erheblich kleiner, als sie nach der oben angeführten Gleichung von C. T. R. Wilson zu erwarten wären, stimmen aber größenordnungsmäßig mit den nach der Bohrschen Theorie berechneten überein. Da jedoch die Gesamtzahl der ausgemessenen Bahnen nur 83 betrug, war es nötig, die Versuche fortzusetzen, um die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Reichweite mit größerer

* C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1, 1923.

** J. M. Nuttall und E. J. Williams, Phil. Mag. (7) **2**, 1109, 1926.

*** L. Meitner, Naturwissenschaften **14**, 1199, 1926.

**** L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922; L. F. Curtiss, Phys. Rev. **27**, 257, 1926.

Sicherheit prüfen zu können. Diese Prüfung ist mit einer wesentlich verbesserten Apparatur und auf viel breiterer Basis in dieser Arbeit vorgenommen worden.

B. Ausführung der Versuche.

1. Regulierung des Strahleneintritts. In der vorangehenden Mitteilung ist eine für Unterdrucke geeignete Wilsonapparatur beschrieben worden, die bei den nachfolgenden Versuchen zur Verwendung kam*. Es ist noch nötig, auf einige Einzelheiten, die für die Beurteilung der Resultate von Wichtigkeit sind, hinzuweisen. Das Ra D-Präparat befand sich während der Versuche in der Wolkenkammer, und zwar derart abgeschirmt, daß es am Ende der Expansion freigegeben wurde, so daß die Strahlen nicht bei erheblich größerem Drucke, als der am Manometer abgelesene Enddruck war, in die Kammer eintraten. Der Präparatträger wurde in eine aus zwei dünnen Aluminiumstiften bestehende Zange geklemmt und durch eine in der Mitte des Glasringes befindliche Öffnung in die Wolkenkammer eingeschoben. Zwei Schirme umgaben das Präparat an der dem Inneren der Kammer zugewendeten Seite in einem Halbkreis von 6 bzw. 8 mm Durchmesser. Der eine war an dem Glasring befestigt und blendete das Präparat nach oben ab; der zweite war an dem beweglichen Boden der Wolkenkammer festgeschraubt und bildete in der tiefsten Stellung des Kolbens mit dem oberen Schirm einen Spalt von 1,5 mm Breite. Da das Expansionsverhältnis bekannt ist, kann man daraus berechnen, daß der höchste Druck, bei dem die Strahlen in die Wolkenkammer bereits eintreten konnten, um 2,8 % größer war als der Enddruck. Die Verkürzung der Reichweiten der β-Strahlen infolge dieser Druckverschiedenheit während ihres Eintritts in die Nebelkammer wurde bei der Ausmessung außer acht gelassen, da sie im Vergleich mit den Fehlern der Ausmessung klein ist.

Die Schirme waren aus 1 mm dickem Aluminiumblech verfertigt, um möglichst wenig Sekundärelektronen durch Absorption der β-Strahlen von Ra D im Schirme auszulösen. Der Schirm war dick genug, um auch die β-Strahlen des aus dem Ra D nachgebildeten Ra E praktisch vollständig zu absorbieren. Obwohl die ganze Anordnung der Schirme möglichst einfach und subtil gebaut war, sind doch bei der Expansion in der Nähe des Präparats kleine Luftwirbel entstanden, die manchmal eine unscharfe bzw. teilweise ausbleibende

* J. Petrová, ZS. f. Phys. 55, 621, 1929.

Ausbildung der Strahlenbahnen dicht an dem Schirm zur Folge hatten. Dadurch waren bei der Auswahl der brauchbaren Strahlen besonders die kurzen benachteiligt, denn es wurden nur scharf ausgebildete Strahlen, bei denen keine Zweifel über den ganzen Verlauf bestehen konnten, ausgemessen. Durch Vergleich der bei verschiedenen Drucken gemachten Aufnahmen wurde festgestellt, daß Strahlenbahnen von weniger als 3 cm und mehr als 10 cm Länge nicht mehr quantitativ ausmeßbar waren. Unterhalb 1 cm Bahnlänge konnte wegen der Abdeckung durch die Schirmanordnung überhaupt nicht gemessen werden. Die Begrenzung der Ausmeßbarkeit langer Strahlen ist dadurch bedingt, daß die Kammerwände ihr Auslaufen zum Teil verhindern. Dieser Umstand mußte bei der Beurteilung der bei verschiedenen Drucken erhaltenen Verteilungskurven besonders berücksichtigt werden.

Bei jeder Serie von Aufnahmen wurde zwischen zwei Aufnahmen immer zwei Minuten gewartet. Nach zwölf Aufnahmen wurde jedesmal die Präparatzange von außen stark erhitzt, um das auf dem Präparat etwa niedergeschlagene Wasser zu entfernen. Ein noch häufigeres Erwärmen war nicht möglich, da sonst in der Nähe des Präparats innerhalb zwei Minuten kein Temperaturausgleich stattfindet und daher Wirbel entstehen, die die Ausbildung der kürzeren Strahlen stören.

2. Herstellung des Radium D-Präparats. Sämtliche 1773 in dieser Arbeit gemachten Aufnahmen mit 2070 ausgemessenen Bahnen kann man in bezug auf die Herstellung des Präparats, den Präparatträger und die Art der Ausmessung der Reichweiten in zwei Gruppen einteilen. Bei den 715 Aufnahmen der ersten Gruppe diente als Präparatträger ein winziger Kohlestift von ungefähr 1 mm Durchmeser, der fünf Tage in einem verschlossenen Gefäß, das ein emanierendes Radiumpräparat enthielt, bei negativer Aufladung aktiviert wurde. Der Kohlestift wurde gewählt, um eine möglichst geringe Reflexion der β-Strahlen im Material der Unterlage zu haben. Da nämlich die reflektierten Strahlen alle Geschwindigkeiten von Null bis zu der maximalen Geschwindigkeit besitzen, so sind sie natürlich sehr störend für die Aufnahme von Reichweitekurven. Für die Reflexion kamen außer den β-Strahlen von Ra D auch die Strahlen von dem nachgebildeten Ra E in Frage. Um den Gesamtbetrag der reflektierten Strahlen von Ra E festzustellen, wurde die β-Aktivität eines Präparats während zwei Wochen im β-Elektroskop verfolgt. Man berechnete aus diesen Messungen, bei denen natürlich nur die β-Strahlen von Ra E wirksam waren, daß der Gehalt an Ra E zur Zeit der Aufnahmen etwa 30 % des Gleichgewichtswertes betrug.

Davon werden nach Schonland* nur etwa 6 % von der Kohle reflektiert; also nur 1,8 % der dem Gleichgewicht mit Ra D entsprechenden Menge von Ra E könnten über kleine Geschwindigkeiten verteilt sein, was keine merkbare Störung bedingen konnte. Inwieweit Ra E β-Strahlen überhaupt stören, wurde noch speziell geprüft und wird weiter unten besprochen werden.

Mit Rücksicht auf die große Absorbierbarkeit der β-Strahlen von Ra D war es unbedingt nötig, mit unendlich dünnen Schichten des aktiven Präparats an sauberen Unterlagen zu arbeiten. Bei der Aktivierung in der Emanation konnte ein störender Umstand in Frage kommen: durch den doppelten α-Rückstoß von Ra A und Ra C′ werden die Ra D-Atome in verschiedene Tiefen des aktivierten Materials eingehämmert; dadurch werden dann die emittierten β-Strahlen verkürzt und etwas inhomogen. Der maximal dabei entstehende Fehler kann aber nur Bruchteile eines Millimeters in Luft von normalem Druck betragen. Der Kohlestift wurde nach der Aktivierung mit Alkohol gewaschen und gelinde erwärmt, um ihn von den letzten Spuren der adsorbierten Emanation zu befreien. Zu den Aufnahmen wurde er erst nach Ablauf von ungefähr 16 Stunden benutzt, um alles vorhandene Ra B + C abklingen zu lassen. Das Präparat wurde so stark gewählt, daß auf jeder photographischen Platte durchschnittlich vier Strahlen, von denen wegen der beschränkten Tiefenschärfe der Objektive 1 bis 2 ausmeßbar waren, auftraten.

Bei den Versuchen der zweiten Gruppe wurde mit Präparaten, die durch Elektrolyse nach dem von Erbacher und Philipp** angegebenen Verfahren hergestellt waren, gearbeitet. Das Ra D wurde zuerst durch mehrmalige anodische Abscheidung gereinigt. Dann wurde das Polonium an Silberblechen abgeschieden. Das poloniumfreie Ra D wurde hierauf in $^1/_2$ %iger Salzsäure aufgelöst, die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, praktisch vollständig vom Ra E durch je halbstündiges aufeinanderfolgendes Eintauchen dreier Nickelbleche befreit. Auf jedem Nickelblech sind etwa 96 % der noch vorhandenen Ra E-Menge abgeschieden worden, was durch Messung der β-Aktivität jedesmal kontrolliert wurde. Die Lösung wurde dann zur Trockne abgedampft, mit 7 %iger Salpetersäure aufgenommen und das Ra D durch ungefähr dreistündige Elektrolyse auf dem Kopfe eines Platinpilzes auf einer Fläche von etwa 1,5 mm² anodisch abgeschieden. Die angewandte Stromstärke betrug $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. Die Abscheidung wurde dadurch auf den Kopf des Platinpilzes beschränkt, daß der Pilz unterhalb des Kopfes mit Myrrhentinktur bestrichen wurde.

* B. F. J. Schonland, l. c.

** O. Erbacher und K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1928.

3. Ausmessung der Bahnlängen. Die Aufnahmen der ersten Gruppe wurden mit der lichtschwächeren Stereokamera (Brennweite der Objektive 12,5 cm und Öffnungsverhältnis $F:4{,}5$) gemacht*. Die Ausmessung der Reichweiten erfolgte in der Weise, daß mit Hilfe eines in der Werkstatt des Instituts gebauten Stereomikrometers für jede Bahn mehrere Punkte in ihren räumlichen Koordinaten ausgemessen und aus deren Abständen die Bahnlänge ausgerechnet wurde. Die Genauigkeit der Längenberechnung war von der räumlichen Lage der zu messenden Strecke abhängig, weil nahezu senkrecht zur photographischen Platte verlaufende Bahnen sich nur in einer sehr kurzen Strecke projizieren. Die mittlere Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert aus zehn Beobachtungen war z. B. bei einer 3,4 cm langen, gegen die Ebene der photographischen Platte um ungefähr 30^0 geneigten Strecke $\pm 1{,}4\,\%$, bei einer 1 cm langen, zur Platte senkrechten Strecke $\pm 9{,}7\,\%$. Da die ausgemessenen β-Strahlenbahnen nicht größere Winkel als etwa 45^0 mit der photographischen Platte bildeten, ist die Ausmessung der Reichweiten mit diesem Instrument recht genau. Natürlich war es nicht möglich, jede Krümmung der Strahlenbahn zu berücksichtigen; deshalb sind nur die Koordinaten der wichtigeren Knickpunkte, durchschnittlich fünf, bei einem Strahl abgelesen worden. Man hat also den tatsächlichen mehr oder minder krummen Verlauf einer Strahlenbahn durch ungefähr fünf geradlinige Strecken ersetzt. Die meisten β-Strahlen verlaufen am Ende der Bahn in starken Krümmungen. Diese verhältnismäßig kurzen Strecken wurden nicht mit dem Stereomikrometer durchgemessen, sondern nur durch Vergleich mit der letzten abgelesenen Strecke des betreffenden Strahles abgeschätzt. Natürlich wurden alle Verzweigungen der β-Strahlen in die Berechnung der Reichweiten eingeschlossen.

Bei der Abschätzung der Genauigkeit der Ausmessung ist zu berücksichtigen, daß jede Strahlenbahn um einen individuellen Betrag verkürzt wurde, je nachdem, wie gut sie sich den ausgemessenen Strecken anpaßte. Um aber eine Vorstellung über die Fehler der Ausmessung zu gewinnen, wurden 44 Strahlen in der vergrößerten Projektion der einen Hälfte des stereoskopischen Bildes einerseits längs der wirklichen krummen Bahn mit einem Kurvenmesser ausgemessen, andererseits dieselben Bahnen durch geradlinige Verbindungstrecken der mit dem Stereomikrometer festgelegten Knickpunkte ersetzt und die Summe dieser Verbindungsstrecken gebildet. Die mittlere Verkürzung der gebrochenen Linie gegenüber

* Siehe J. Petrová, l. c.

der gekrümmten Bahnlänge ergab sich aus den 44 Messungen zu 3,7 %. Die maximal beobachtete Verkürzung betrug 10,3 %, trat jedoch nur einmal unter den 44 Fällen auf. Hätte man dagegen statt der stereomikrometrisch ausgemessenen räumlichen Bahnen nur ihre Projektionslängen in der photographischen Platte verwendet, so hätte man dadurch einen durchschnittlichen Fehler von 11,7 % gemacht.

Von der Gesamtzahl der 2477 Bahnpunkte, deren räumliche Koordinaten ausgemessen worden sind, befanden sich 91 % innerhalb eines senkrechten Abstandes von $\pm$ 1 cm, und 98,6 % innerhalb eines senkrechten Abstandes von $\pm$ 1,5 cm von der mit der photographischen Platte parallelen Mittelebene. Man kann daraus schließen, daß, da die Tiefenschärfe maximal 3 cm beträgt, eine Ausmessung der Strahlen in der Projektion auf die photographische Platte eine durchschnittliche Verkürzung von sicher weniger als 15 % bedingen würde. Die Ausmessung mit dem Stereomikrometer ist natürlich erheblich genauer.

Da das Ausmessen der Strahlen mit dem Stereomikrometer sehr anstrengend und zeitraubend war, sind sämtliche mit den elektrolytisch dargestellten Präparaten aufgenommenen Strahlen nur in Projektionen in der photographischen Platte ausgemessen worden. Dies war darum möglich, weil für diese Aufnahmen eine Optik mit viel geringerer Tiefenschärfe zur Verwendung kam. Die benutzte Kamera war der in der vorangehenden Arbeit* schon erwähnte Apparat mit der Rüo-Optik (Brennweite der Objektive 12,5 cm und Öffnungsverhältnis $F:2{,}5$). Die große Lichtstärke der Objektive hat eine Tiefenschärfe von nur 1,1 cm zur Folge. Es erscheinen also nur Strahlen, die gänzlich in einer 1,1 cm tiefen Schicht verliefen, scharf ausgebildet; von diesen sind nur diejenigen, die der photographischen Platte möglichst parallel liefen, ausgemessen worden. Man sieht aus den weiter unten besprochenen Resultaten, daß die so erhaltenen Maxima der Verteilungskurven keine erhebliche Verschiebung im Vergleich mit den durch Ausmessen mittels Stereomikrometers gewonnenen aufweisen. Die Übereinstimmung zwischen den beiden verschiedenen Verfahren ist auch ein Beweis dafür, daß das elektrolytisch ausgeschiedene Ra D praktisch gewichtslos war.

C. Versuchsergebnisse.

In den Fig. 1 und 2 der Tafel 2 sind als Beispiel zwei Aufnahmen von β-Strahlen von elektrolysiertem Ra D reproduziert, die bei 15,8 bzw. 15,5 cm Druck in 2,2facher Verkleinerung aufgenommen worden sind.

* J. Petrová, l. c.

Man sieht, daß gut ausgebildete β-Strahlbahnen vorhanden sind, die eine zuverlässige Ausmessung ermöglichen.

Es sollen hier zunächst die Resultate der stereomikrometrischen Ausmessungen an den mit dem Kohlepilz erhaltenen Aufnahmen besprochen werden.

Das ganze Gebiet der ausgemessenen Reichweiten wurde in Gruppen von der Intervallbreite 0,1 cm eingeteilt. Jede Reichweite wurde zu derjenigen Gruppe gezählt, von deren Mitte sie eine Abweichung kleiner oder gleich $\pm$ 0,05 cm zeigte. Wegen der Streuung der β-Strahlen beim Durchgang durch Materie muß die Reichweiteverteilung auch bei homogener Anfangsgeschwindigkeit einem Wahrscheinlichkeitsgesetz entsprechen. Aus der Lage des Maximums der Verteilungskurve wird die mittlere (wahrscheinlichste) Reichweite, die einer gewissen Anfangsenergie der β-Strahlen entspricht, ermittelt.

Entsprechend den Geschwindigkeitsgruppen ist für Ra D das Auftreten zweier Hauptmaxima, die den Energien von 30 300 Volt und 42 620 Volt entsprechen, zu erwarten.

Von den ersten 219 Aufnahmen, bei Drucken zwischen 9,5 bis 28,6 cm, sind insgesamt 107 Strahlen ausgemessen worden, und zwar 65 Strahlenbahnen mit dem Stereomikrometer; für die übrigen, die nahezu parallel der photographischen Platte verliefen, wurden die photographisch erhaltenen Bahnlängen direkt verwendet. Sämtliche Reichweiten wurden natürlich auf Normaldruck umgerechnet. Die Versuchstemperatur schwankte zwischen 20 bis 22° C.

Die Verteilung dieser Reichweiten ist in der Tabelle 1 unter A wiedergegeben. Sie zeigt eine stärkere Anhäufung der Strahlen bei 1,5 cm, auf ein Maximum bei kürzeren Reichweiten kann aber hier noch nicht sicher geschlossen werden.

Es wurden daher weitere 496 Aufnahmen bei Drucken zwischen 9,5 und 37,8 cm gemacht. Die ausgewählten 511 Strahlenbahnen sind mit dem Stereomikrometer ausgemessen worden. Von 132 Aufnahmen bei 9,5 cm Druck sind 133 Strahlen, von 132 Aufnahmen bei 22,5 cm Druck 204 Strahlen ausgesucht worden. Beide Versuchsreihen sind mit demselben Präparat aufgenommen, können also direkt zusammengefaßt werden, was in der Tabelle 1 unter B geschehen ist. C stellt die Summe von A und B dar. Aus der Verteilung der Reichweiten unter C (444 Strahlenbahnen) kann man schon deutlich ein scharfes Maximum bei 1,52 cm Reichweite und ein flaches Maximum bei ungefähr 0,8 cm erkennen.

Tabelle 1. β-Strahlbahnen, aufgenommen bei Drucken von 9,5 bis 37,8 cm.

Mitte des Intervalls in cm	Häufigkeit der Bahnen in den Serien				Mitte des Intervalls in cm	Häufigkeit der Bahnen in den Serien			
	A	B	C	D		A	B	C	D
0,1	—	—	—	—	2,1	—	4	4	7
0,2	—	11	11	—	2,2	2	—	2	3
0,3	—	15	15	—	2,3	1	—	1	9
0,4	5	16	21	—	2,4	2	3	5	8
0,5	4	15	19	—	2,5	2	—	2	10
0,6	3	22	25	—	2,6	2	3	5	4
0,7	6	23	29	—	2,7	1	1	2	13
0,8	4	21	25	—	2,8	—	2	2	8
0,9	8	14	22	—	2,9	—	2	2	12
1,0	5	24	29	—	3,0	—	2	2	13
1,1	7	16	23	—	3,1	—	1	1	8
1,2	4	13	17	—	3,2	1	1	2	8
1,3	6	17	23	—	3,3	—	—	—	7
1,4	6	14	20	—	3,4	1	1	2	8
1,5	9	28	37	—	3,5	—	2	2	2
1,6	8	17	25	—	3,6	—	—	—	6
1,7	6	15	21	—	3,7	1	3	4	2
1,8	6	12	18	18	3,8	—	—	—	1
1,9	5	8	13	9	3,9	—	—	—	1
2,0	2	11	13	5	4,0	—	—	—	3

Tabelle 1 D gibt die Ergebnisse von 200 weiteren Aufnahmen bei 28,6 cm und 32 Aufnahmen bei 37,8 cm Druck. Bei diesen Aufnahmen wurden nur Strahlenbahnen, die auf Normaldruck umgerechnet länger als 1,7 cm waren, ausgemessen, und zwar insgesamt 174 Bahnen; diese sind hauptsächlich im Gebiet 2 bis 4 cm verteilt. Außerdem wurden noch ganz vereinzelt Reichweiten von 4,05 bis 5,90 cm gefunden, die wahrscheinlich dem Radium E angehören. Die Reichweiten zeigen bei 3,0 cm eine Häufungsstelle. Daß diese Strahlen tatsächlich von Ra D emittiert werden, wurde noch später geprüft und bewiesen. Wegen der Beschränkung der Auswahl auf Bahnen von länger als 1,7 cm ist natürlich eine Angabe über die relative Intensität dieser Bahnen, verglichen mit den Gruppen kürzerer Reichweite, nicht möglich.

Die Resultate der Versuche mit elektrolytisch hergestellten Ra D-Präparaten sind in Tabelle 2 und den nachstehenden Kurven zusammengestellt. Die Ausmessung der Bahnen, die, wie schon oben erwähnt, mit einer lichtstarken Optik geringer Tiefenschärfe aufgenommen wurden, erfolgte hier nur in der Projektion.

Um den Einfluß des jeweils vorhandenen Radium E zu prüfen, wurde folgendermaßen verfahren: Eine bestimmte Anzahl von Aufnahmen wurde unmittelbar nach der Herstellung des Präparats, wo es praktisch kein Ra E

Tabelle 2.

Serie	Zahl der Aufnahmen	Zahl der β-Strahlen	Druck in cm Hg	Datum der Herstellung	
				des Präparats	der Aufnahmen
a	168	318	28,9	11. Juni	11 bis 12 Juni
b	168	217	14,9	11. „	12. „ 13. „
c	172	340	28,4	11. „	20. „
d	180	120	7,0	27. „	27. „
e	180	331	15,3	27. „	28. „
f	95	46	7,3	27. „	4. Juli
g	71	80	7,6	7. Juli	7. „
h	12	1	3,9	7. „	7. „
j	12		3,1	7. „	7. „

enthält, durchgeführt, dann wurde mehrere Tage gewartet und mit demselben Präparat neuerdings Aufnahmen gemacht.

Die bei verschiedenen Drucken aufgenommenen und ausgemessenen Bahnen sind in der Tabelle 2, Serie a bis j zusammengestellt. Serie a und c bzw. d und f beziehen sich auf Aufnahmen mit demselben Präparat bei verschiedenem Ra E-Gehalt.

In Spalte 5 und 6 sind die Zeiten der Herstellung der Präparate und der Aufnahmen angegeben. Ein Vergleich der Reichweiteverteilung in den zusammengehörigen Serien a und c zeigt, daß die β-Strahlen von Ra E, welches sich inzwischen zu 72 % nachgebildet hatte, nicht merklich in dem Reichweitenbereich der β-Strahlen vom Ra D vorhanden sind. Die Gesamtzahl der Strahlenbahnen vergrößerte sich (nach Umrechnung auf gleiche Zahl der Aufnahmen) nur um etwa 4 %, was wohl von den statistischen Schwankungen herrührt. Denn in der Serie f sollte nach Umrechnen auf eine entsprechende Zahl der Aufnahmen, im Vergleich mit der Serie d, die Zahl der Strahlen 63 betragen; es sind aber nur 46 gefunden worden, obwohl das Ra E sich in der Zeit zwischen den Aufnahmen der beiden Serien zu 63 % der Gleichgewichtsmenge nachgebildet hatte.

In den folgenden Figuren sind die bei angenähert gleichen Drucken ausgemessenen Reichweiten aufgetragen.

In der Fig. 1 sind die Ergebnisse der Serien b und e (15 cm Druck), in der Fig. 2 die Ergebnisse der Serien a und c (rund 29 cm Druck) zusammengefaßt. Als Abszissen sind die Werte der Reichweiten in Zentimetern, als Ordinaten die zugehörige Zahl der β-Strahlen bei der betreffenden Reichweite aufgetragen. Die Kurven sind nur so weit voll ausgezogen, als eine angenähert richtige Intensitätsverteilung erhalten werden konnte.

In dem gestrichelten Teil der Kurve ist der Intensitätsverlauf unsicherer, weil bei dem betreffenden Drucke die Bahnenlängen schon zu groß bzw. zu klein waren, um ganz quantitativ erfaßt zu werden.

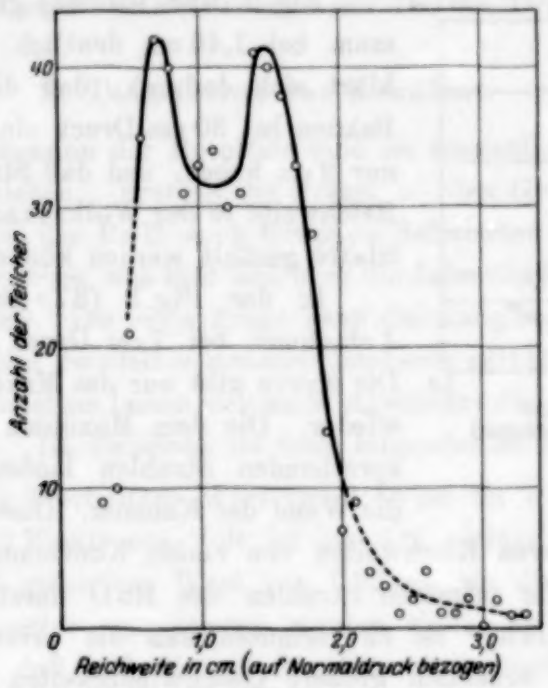


Fig. 1.

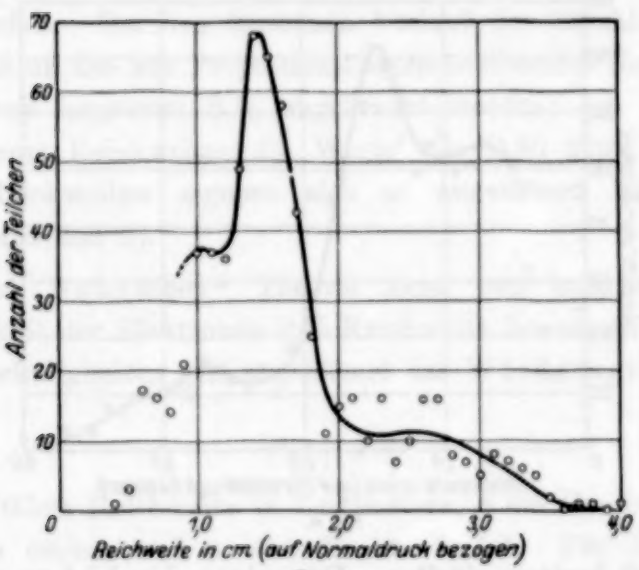


Fig. 2.

Die Punkte, durch die überhaupt keine Kurve hindurchgelegt ist, gehören Reichweitegebieten an, in denen aus den angeführten Gründen die wirklich vorhandene Zahl der Bahnen sehr viel größer sein muß als die gefundene Anzahl. Man sieht aus Fig. 1 (Gesamtzahl der Bahnen 548) deutlich das

Vorhandensein von zwei Maxima entsprechend mittleren Reichweiten von 0,74 und 1,46 cm, die den Gruppen der sekundären Strahlen von RaD, von den Energien 30 300 bzw. 42 620 Volt, zugeordnet werden müssen.

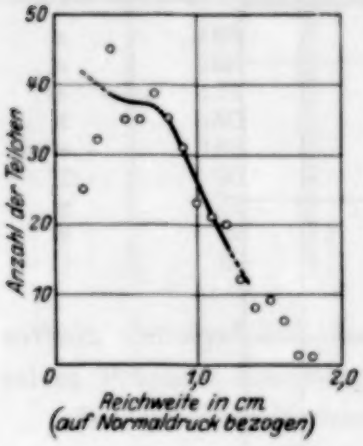


Fig. 3.

Fig. 2 (658 Bahnen) gibt nur das Maximum bei 1,46 cm deutlich wieder. Das erklärt sich dadurch, daß die 0,8 cm langen Bahnen bei 30 cm Druck eine Reichweite von nur 2 cm haben, und daß Strahlen von dieser Reichweite in der Wolkenkammer nicht quantitativ gezählt werden können.

In der Fig. 3 (379 Bahnen) sind die Aufnahmen bei 7 cm Druck zusammengefaßt. Die Kurve gibt nur das Maximum bei 0,74 cm wieder. Die dem Maximum bei 1,5 cm entsprechenden Strahlen laufen hier schon in die Wand der Kammer. Dieses Strahlengebiet wird nach kleineren Reichweiten von einem Kontinuum begleitet, das wahrscheinlich die primären Strahlen des RaD darstellt. Nach der Arbeit von N. Riehl* ist zu vermuten, daß die primären β-Strahlen von RaD nicht erheblich größere Geschwindigkeiten als 20 % Licht-

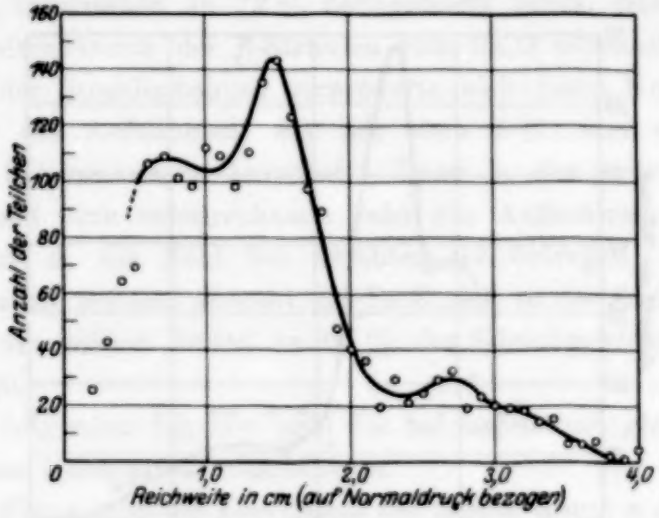


Fig. 4.

geschwindigkeit besitzen dürften. Dementsprechend ist zu erwarten, daß die mittlere Reichweite der primären β-Strahlen nicht viel größer als 0,2 bis 0,3 cm ist, was mit dem Verlauf der Kurve 3 gut verträglich erscheint.

* N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928.

Fig. 4 gibt die Verteilung von sämtlichen 2070 ausgemessenen Strahlenbahnen, die Versuchsdrucke von rund 3 bis 38 cm umfassen. Die Aufnahmen bei 3,9 und 3,1 cm Druck zeigten nur einen ausmeßbaren Strahl. Natürlich sind alle Reichweiten auf 760 mm Druck umgerechnet.

D. Diskussion der Resultate.

Bei der Diskussion der Resultate sind im wesentlichen zwei Punkte in Betracht zu ziehen. Erstens die Frage, ob den Gruppen definierter Geschwindigkeiten des Ra D auch Gruppen definierter Reichweiten entsprechen, und zweitens, was läßt sich über die Intensitätsverteilung dieser Gruppen aussagen? Die erste Frage kann durchaus bejaht werden. Die Aufnahmen ergeben zweifellos mehrere definierte mittlere Reichweiten, und durch Extrapolation lassen sich auch angenähert die maximalen Reichweiten ermitteln. Im einzelnen ist dazu folgendes zu sagen:

Der aus Fig. 2 erhaltene Wert von 1,46 cm für die mittlere Reichweite der 42 620 Elektronen-Volt ist um 4 % kleiner als der im ersten Teile der Arbeit gefundene Wert von 1,52 cm, wo die Bahnlängen mit dem Stereomikrometer ausgemessen worden sind. Es liegt in der Art der Ausmessung, daß auch die mit dem Stereomikrometer ausgemessenen Reichweiten, und zwar wie schon erörtert, durchschnittlich um 3,7 % verkürzt werden. Um den krummen Verlauf der Strahlen zu berücksichtigen, muß an den aus Projektionslängen bestimmten Reichweiten eine Korrektion von insgesamt 8 % angebracht werden; das ergibt für die beiden mittleren Reichweiten die Werte von 0,80 bzw. 1,58 cm. Die maximalen Reichweiten ergeben sich zu angenähert 1,3 bzw. 2,4 cm (siehe Kurven 4 und 2).

Nach der Bohrschen* Theorie kann man bekanntlich aus der Geschwindigkeit der Elektronen ihre Reichweite berechnen. Für nicht zu große Geschwindigkeiten gilt angenähert das Whiddingtonsche Gesetz in der Form

$$v^4 = a R,$$

wo R die mittlere Reichweite in Zentimetern, v die Geschwindigkeit des Elektrons in cm/sec und a eine Konstante ist. Für Luft berechnet Bohr die Konstante $a = 1{,}1 \cdot 10^{40}$. Unter Benutzung dieses Wertes ergeben sich für die mittleren Reichweiten der β-Strahlen des Ra D von 32,9 bzw. 38,4 % Lichtgeschwindigkeit Werte von 0,87 bzw. 1,61 cm.

* N. Bohr, l. c.

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten von 0,80 bzw. 1,58 cm. Umgekehrt führt die Einsetzung der experimentell gefundenen Reichweiten zu Werten für a von $1{,}19 \cdot 10^{40}$ bzw. $1{,}12 \cdot 10^{40}$. Nach den Resultaten von Wilson würde sich der Wert zu etwa $0{,}5 \cdot 10^{40}$ ergeben. Die von Wilson angegebenen Reichweiten sind daher auch erheblich größer, als der Bohrschen Theorie und den hier gefundenen Werten entspricht.

Bei dem Vergleich der exakteren Bohrschen Formel mit den experimentellen Reichweiten steht man vor der Schwierigkeit, ob man die mittleren oder die maximalen Reichweiten zum Vergleich heranziehen soll. Bohr selbst hat bei der Prüfung seiner Theorie die Werte von Varder verwendet, die den maximalen Reichweiten entsprechen. Auch Schonland vergleicht die Theorie mit den von ihm gemessenen maximalen Werten der Reichweiten. Das scheint deshalb auch gerechtfertigt, weil die mittlere Reichweite ja von der Größe der Streuung abhängt, und alle experimentellen Fehlerquellen, wie die unvermeidliche kleine Druckverschiedenheit beim Eintritt der Strahlen in die Nebelkammer, nicht ganz entfernte inhomogene Wasserhäute und ähnliches eine Erhöhung der Streuung bedingen. Außerdem werden bei jeder statistischen Methode die Maxima verwischt und die Streuung vergrößert, und damit natürlich die mittleren Reichweiten verkürzt. Die gefundenen mittleren Reichweiten stellen daher Minimalwerte dar.

Nach Bohr kann man die Reichweite R durch einen Ausdruck von der Form darstellen

$$R = K[(1-\beta^2)^{1/2} + (1-\beta^2)^{-1/2} - 2],$$

wobei K für eine bestimmte Substanz eine Konstante darstellt und β die Geschwindigkeit der β-Strahlen in Prozenten der Lichtgeschwindigkeit. Man kann die Formel nun derart prüfen, daß man untersucht, ob die zu den betreffenden β-Werten zugehörigen experimentellen Reichweiten eine Konstanz von K ergeben.

Setzt man die hier für $\beta = 32{,}9\,\%$ bzw. $\beta = 38{,}4\,\%$ Lichtgeschwindigkeit in Luft erhaltenen maximalen Reichweiten ein, so ergibt sich für K ein Wert von $3{,}94 \cdot 10^2$ bzw. $3{,}75 \cdot 10^2$, also Zahlen, die nur um 5 % voneinander abweichen.

Die maximalen Reichweiten von 1,3 und 2,4 cm für Luft von normalem Druck und normaler Temperatur stehen auch in ganz guter Übereinstimmung mit den von Schonland im Aluminium gemessenen

Werten, aus denen sich die Reichweiten in Luft zu 1,31 bzw. 2,64 cm errechnen.

Aus den hier erhaltenen Reichweiten ergibt sich, daß die Reichweite in Luft von 1 cm den β-Strahlen von rund 27 000 Volt Energie zukommt, während Wilson dafür den Wert von 21 000 Volt erhielt.

Die komplizierten Verhältnisse beim Ra D gestatten nicht eine sehr genaue Bestimmung der maximalen Reichweiten. Ra D emittiert noch eine mittelschwache β-Strahlengruppe von rund 40 % Lichtgeschwindigkeit, die eine mittlere Reichweite von etwa 1,7 cm haben muß. Aus der photometrischen Registrierkurve des β-Spektrums von Ra D* lassen sich die Intensitäten der drei Geschwindigkeitsgruppen zu etwa 1 : 0,7 : 0,25 abschätzen. Daraus folgt, daß die infolge der Streuung übereinandergreifenden Reichweitenbereiche der drei verschiedenen Gruppen sich zum Teil merklich überdecken. Die im Bereich 2 bis 4 cm vorhandenen Strahlenbahnen geringer Zahl rühren offenbar von β-Strahlen her, die durch Absorption der Kern-γ-strahlung in noch mehr außen gelegenen Elektronenniveaus zustandekommen.

Was die β-Strahlen im Reichweitengebiet zwischen 0,2 und 0,4 cm betrifft (Fig. 3), so spricht vieles dafür, daß diese Bahnen den primären β-Strahlen des Ra D angehören und über ein Kontinuum verteilt sind. Ihre genauere Intensitätsbestimmung und Verfolgung zu noch kleineren Reichweiten war aus den schon angegebenen Gründen unmöglich.

Was die Frage der Intensität betrifft, so muß betont werden, daß die ausgeführten Versuche keinerlei Schluß auf die wahre Intensitätsverteilung der einzelnen Reichweitegruppen zulassen. Denn wenn auch die Druckbedingungen so gewählt werden, daß die Reichweitenbereiche rechts und links von einem Maximum möglichst gleichmäßig erfaßt werden konnten, so daß die Lage der Maxima gut gesichert ist, so war es doch nicht zu erreichen, die einzelnen Maximagebiete unter gut vergleichbaren Bedingungen auszumessen. Außerdem führt auch noch die Auswahl der scharfen Strahlen, ferner die Beschränkung bei manchen Versuchsserien auf bestimmte Reichweitengebiete, und die ungleiche Anzahl der Aufnahmen in verschiedenen Druckgebieten zu ganz willkürlichen Intensitätswerten. Die relativen Intensitäten der Maxima geben daher sicher nicht die wirkliche Intensitätsverteilung der zugehörigen β-Strahlgruppen in dem Spektrum des Ra D wieder.

---

* L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922; vgl. auch L. F. Curtiss, l. c.

Besonders gilt das auch für das Gebiet der den primären β-Strahlen zugeordneten kleinen Reichweiten, da selbst bei Drucken von 7 cm Bahnen von 0,2 cm Reichweite (auf 760 mm Druck bezogen) nur in geringer Zahl erfaßt werden konnten.

Zusammenfassung.

1. Es sind mit Hilfe einer neu konstruierten Apparatur die Reichweiten der β-Strahlen von RaD in Luft nach der Wilsonschen Nebelmethode untersucht worden. Mit dem RaD-Präparat sind stereoskopische Aufnahmen in Luft bei verschiedenen Drucken von 3,1 bis 38 cm Quecksilber gemacht worden. Von den insgesamt 1773 aufgenommenen Platten sind 2070 Strahlenbahnen ausgemessen worden.

2. Die Reichweiten sind teils auf Grund stereomikrometrischer Messungen ausgerechnet, teils aus Projektionslängen auf den photographischen Platten ausgemessen worden. Die ersteren Werte sind um 3,7 %, die letzteren um 8 % auf den krummen räumlichen Verlauf der β-Strahlen korrigiert worden. Die Verteilungskurven der Reichweiten, die sich auf Normaldruck und Temperatur 20° C beziehen, zeigen zwei Maxima entsprechend mittleren Reichweiten von 0,80 bzw. 1,58 cm, die den zwei stärksten Linien im magnetischen Spektrum des RaD, von den Energien 30 300 Volt bzw. 42 620 Volt entsprechen.

Für die maximalen Reichweiten erhält man aus den Kurven durch Extrapolation 1,3 bzw. 2,4 cm. Diese Werte sind erheblich kleiner, als man sie nach den Angaben von C. T. R. Wilson erwarten müßte, stehen aber in guter Übereinstimmung mit den Schonlandschen Messungen und bestätigen auch die früheren, schätzungsweisen Angaben von Meitner und Santholzer. Sie sind auch durchaus gut verträglich mit der Bohrschen Theorie.

3. Außer den zwei Gruppen von 0,80 bzw. 1,58 cm mittlerer Reichweite sind im Bereich von 2 bis maximal 4 cm Strahlenbahnen gefunden worden, die offenbar den Linien größerer Geschwindigkeit im β-Strahlenspektrum von RaD entsprechen. Der Nachweis, daß ein wechselnder Gehalt an RaE von 0 bis 72 % die Zahl der im untersuchten Reichweitegebiet beobachteten Bahnen nicht beeinflußt, beweist, daß das primäre β-Strahlenspektrum von RaE sich nicht bis zu 40 % Lichtgeschwindigkeit herab erstrecken kann.

4. Im Gebiet der kürzeren Reichweiten zeigt sich ein Kontinuum, das sehr wahrscheinlich von den primären β-Strahlen des RaD herrührt.

5. Ein Vergleich der relativen Intensitäten der verschiedenen Reichweitegruppen kann aus den Messungen nicht durchgeführt werden. Die Gründe hierfür werden in der Arbeit diskutiert.

Das Thema dieser Arbeit ist mir von Fräulein Professor Meitner gestellt worden. Es sei mir erlaubt, Fräulein Professor Meitner auch an dieser Stelle für ihr großes Entgegenkommen und die dauernde Anregung und Unterstützung während der Durchführung der Arbeit herzlich zu danken.

Die Ausführung der Versuche ist durch die Unterstützung seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht worden, die eine Reihe wertvoller Hilfsapparate zur Verfügung gestellt hat. Ich möchte dafür meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, der Agfa, I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Berlin für die kostenlose Lieferung von mehreren Tausend Röntgenplatten meinen wärmsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel.

Von **J. Würschmidt** in Tucumán (Argentinien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1929.)

Die Untersuchung der Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel führt zu der Auffassung, die Lorentzkontraktion als eine reelle Kontraktion der absolut bewegten materiellen Körper anzusehen, demzufolge auf die Existenz des ruhenden Äthers als Träger der elektromagnetischen Erscheinungen nicht zu verzichten und die Lorentztransformation der Relativitätstheorie entsprechend zu deuten, indem an Stelle einer Relativität der „Zeit" eine solche der „Zeitmessung" tritt.

In der elementaren Theorie des Michelson-Morleyschen Interferenzversuches ergibt sich bekanntlich, wenn man die Gültigkeit der Galileitransformation voraussetzt, für die Zeit des Hin- und Rückganges des parallel zur Erdgeschwindigkeit verlaufenden Strahles

$$T_1 = \frac{2l}{c}(1+\beta^2), \quad \text{wobei} \quad \beta = \frac{v}{c},$$

und für die Zeit des senkrecht zu v verlaufenden Strahles

$$T_2 = \frac{2l}{c}\left(1+\frac{1}{2}\beta^2\right),$$

also eine Zeitdifferenz $\Delta T = \frac{l}{c}\beta^2$, deren doppeltem Betrag die zu erwartende Verschiebung der Interferenzfransen bei einer Drehung des Apparates um 90^0 entsprechen müßte.

Vor einiger Zeit hat A. H. Bucherer* die Ansicht geäußert, daß zwar der Wert von T_1 einwandfrei berechnet sei, daß aber der senkrecht verlaufende Strahl, der zunächst um den Winkel δ abgelenkt sei ($\operatorname{tg}\delta = \beta$), nur dann unter dem gleichen Winkel δ reflektiert würde, wenn nicht nochmals eine Ablenkung durch Aberration einträte, mit anderen Worten, er berechnet als Zeit des senkrechten Hinganges wie bisher

$$t_3 = \frac{l}{\sqrt{c^2 - v^2}} = \frac{l}{c}\left(1+\frac{1}{2}\beta^2\right),$$

als Zeit des senkrechten Rückganges aber

$$t_4 = \frac{l}{\sqrt{c^2 - (2v)^2}} = \frac{l}{c}(1+2\beta^2).$$

---

* A. H. Bucherer, ZS. f. Phys. **32**, 894, 1925.

Demnach wäre

$$T_2 = \frac{2l}{c}\left(1 + \frac{5}{4}\beta^2\right) \quad \text{und somit} \quad \Delta T = -\frac{l}{c}\frac{\beta^2}{2},$$

also negativ! Der Verfasser weist darauf hin, daß bei der Deutung des Michelson-Morleyschen Interferenzversuches sowohl die Tatsache der Interferenz von Strahlen, die infolge des Dopplereffekts verschiedene Wellenlänge haben, nicht berücksichtigt sei, als auch, daß der Wirkung der relativen Bewegung von Spiegeln und Äther auf die Reflexion nicht Rechnung getragen sei.

Nun war das Reflexionsgesetz des Lichtes an einem bewegten Spiegel bereits im Jahre 1904 von M. Abraham* nach der klassischen Elektrodynamik abgeleitet worden: Bewegt sich der Spiegel mit der Geschwindigkeit v, und ist die Komponente von v in Richtung der Normalen zur Spiegelfläche v_y, so ist, wenn man Einfalls- und Reflexionswinkel mit φ_1 bzw. φ_2 bezeichnet,

$$\frac{1 + \beta_y \cos\varphi_1}{\sin\varphi_1} = \frac{1 - \beta_y \cos\varphi_2}{\sin\varphi_2}. \tag{a}$$

Neuerdings wurde die Frage von A. M. Titow** sowohl nach der klassischen Elektrodynamik als auch nach der speziellen Relativitätstheorie behandelt und gezeigt, daß in dem genannten Fall der Bewegung des Spiegels mit der Komponente v_y in seiner Normalenrichtung nach der klassischen Theorie das obige Gesetz (a), nach der speziellen Relativitätstheorie das Gesetz

$$\frac{\operatorname{tg}\frac{\varphi_1}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\varphi_2}{2}} = \frac{1 + \beta_y}{1 - \beta_y} \tag{b}$$

sich ergibt, das leicht in (a) übergeführt werden kann***. Der Verfasser schreibt zum Schlusse: „Die Tatsache, daß die klassische Elektrodynamik und die spezielle Relativitätstheorie zur gleichen Form des Reflexionsgesetzes für den bewegten Spiegel führen, kann man durch die eine oder andere der folgenden zwei Voraussetzungen erklären:

1. Die Grundsätze der klassischen Elektrodynamik und die zwei Postulate der speziellen Relativitätstheorie sind voneinander abhängig.

---

* M. Abraham, Ann. d. Phys. **14**, 236, 1904.

** A. M. Titow, ZS. f. Phys. **33**, 306, 1925.

*** M. v. Laue, Die Relativitätstheorie I, S. 124. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1921.

2. In die Ableitung des Reflexionsgesetzes, die von M. Abraham gegeben wurde, wurden implizit die Postulate der speziellen Relativitätstheorie eingeführt."

Es sei hier ferner auf das Ergebnis der Untersuchungen von G. Wataghin* hingewiesen, der das Reflexionsgesetz eines von einer bewegten Lichtquelle ausgesandten Strahles an einem ruhenden Spiegel auf Grund des Fermatschen Prinzips der kürzesten Lichtzeit und der ballistischen Hypothese ableitet und die Beziehung findet:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \beta^2 \sin 2\chi \cos^2 \varphi_1, \tag{c}$$

wenn χ der Winkel zwischen der Richtung von v und dem Einfallslot ist. Sie wurde durch den Versuch nicht bestätigt, beachtenswert ist aber, daß G. Valle** nach der Fresnelschen Wellentheorie für einen Beobachter, der sich mit dem bewegten Spiegel mitbewegt, zu der gleichen Formel gelangt.

Endlich sei noch auf die Arbeiten von L. Courvoisier*** hingewiesen, in der erstgenannten wird eine Arbeit von A. Harnack**** angeführt, die zu folgendem Ergebnis gelangt. Sind Einfallswinkel und Reflexionswinkel im ruhenden System φ_1 bzw. φ_2, und bewegt sich der Spiegel mit einer Geschwindigkeit v derart, daß v mit der Spiegelnormalen auf der Seite von φ_2 den Winkel χ bildet, so ist

$$\left.\begin{aligned} \sin \varphi_2 &= \frac{\sin \varphi_1 \,[1 - \beta^2 \cos^2 \chi]}{1 + 2\beta \cos \varphi_1 \cos \chi + \beta^2 \cos^2 \chi}, \\ \cos \varphi_2 &= \frac{\cos \varphi_1 + 2\beta \cos \chi + \beta^2 \cos \varphi_1 \cos^2 \chi}{1 + 2\beta \cos \varphi_1 \cos \chi + \beta^2 \cos^2 \chi}. \end{aligned}\right\} \tag{d}$$

Im bewegten System seien Einfalls- bzw. Reflexionswinkel φ_1' und φ_2'; stellt man nun mit dem Verfasser die im bewegten System auftretende Aberration durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1' &= \varphi_1 - \beta \sin (\varphi_1 + \chi), \\ \varphi_2' &= \varphi_2 + \beta \sin (\varphi_2 - \chi) \end{aligned}\right\} \tag{e}$$

dar, so folgt das Reflexionsgesetz im bewegten System:

$$\varphi_1' - \varphi_2' = 2\beta^2 \sin \chi \cos \chi \sin^2 \varphi_1'. \tag{f}$$

---

* G. Wataghin, ZS. f. Phys. **40**, 378, 1926.
** G. Valle, Cim. (N. S.) **2**, 201, 1925.
*** L. Courvoisier, Astr. Nachr. **226**, 244, 1926; **230**, 428, 1927.
**** A. Harnack, Ann. d. Phys. **39**, 1056.

Hier interessiert zunächst nur die von (c) abweichende Form des Gesetzes, sowie die Tatsache, daß das Ergebnis der Transformation eines in dem einen System (z. B. dem des Spiegels) geltenden Reflexionsgesetzes in das andere System mit der Frage der Aberration des Lichtes zusammenhängt, über deren absoluten oder relativen Charakter vor einiger Zeit mehrfach diskutiert worden war*.

Um zwischen den verschiedenen angeführten Reflexionsgesetzen zu entscheiden bzw. um ihre Zusammenhänge nachzuweisen, sei im folgenden die Frage der Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel sowohl nach der Ätherhypothese als auch nach der speziellen Relativitätstheorie untersucht. Im ersteren Falle wird auch die Frage, wie sich die Reflexion des Lichtes an einem ruhenden Spiegel für einen bewegten Beobachter darstellt, mitbehandelt werden, die nach der Relativitätstheorie mit dem eigentlichen Problem identisch sein muß. Da es sich bei einem „Reflexionsgesetz" um eine Beziehung zwischen zwei Winkeln, d. h. geometrischen Größen, handelt, so muß dasselbe letzten Endes davon unabhängig sein, in welcher Weise in dem betreffenden System die Zeit gemessen wird, d. h. davon, ob die Zeit absoluten oder relativen Charakter hat. Aus diesem Grunde wird die Frage in den ersten Kapiteln mit möglichster Vermeidung der Zeitkoordinaten, wenigstens explizite und für das im Sinne der Ätherheorie absolut bewegte System, behandelt. Zugleich muß sich dann ergeben, wieso es möglich ist, daß die klassische Theorie und die Relativitätstheorie zu dem gleichen Gesetz gelangen. Einige allgemeine Bemerkungen über die Bedeutung der Lorentztransformation bzw. über die Lorentzkontraktion, endlich über die sogenannte „Ortszeit" und ihre Beziehungen zur Zeit t' der Lorentztransformation ergeben sich daran anschließend von selbst.

1. Die Reflexion des Lichtes an einem Spiegel nach der Ätherheorie.

An einem als ruhend betrachteten Spiegel wird das Licht nach dem Reflexionsgesetz $\varphi_1' - \varphi_2' = 0$ reflektiert; einfallender Strahl, reflektierter Strahl und Einfallslot liegen in einer Ebene. Die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist für den einfallenden und den reflektierten Strahl gleich c. Das Reflexionsgesetz läßt sich aus dem Fermatschen Prinzip vom Minimum der Lichtzeit ableiten: Befindet sich die Lichtquelle in A', der

* R. Tomaschek, ZS. f. Phys. **32**, 397, 1925.

Spiegel in $S_1' S_2'$, und soll der reflektierte Strahl nach B' gelangen, so ist (Fig. 1, $A' S_1' = a$, $S_1' S_2' = d$, $B' S_2' = b$)

$$A' C' = c t_1, \qquad a = c t_1 \cos \varphi_1', \qquad S_1' C' = c t_1 \sin \varphi_1',$$
$$B' C' = c t_2, \qquad b = c t_2 \cos \varphi_2', \qquad S_2' C' = c t_2 \sin \varphi_2'.$$

Das Fermatsche Prinzip verlangt:

$$t_1 + t_2 = \frac{a}{c \cos \varphi_1'} + \frac{b}{c \cos \varphi_2'} = f(\varphi_1', \varphi_2') = \text{Min.}$$

$$a \operatorname{tg} \varphi_1' + b \operatorname{tg} \varphi_2' - d = F(\varphi_1', \varphi_2') = 0.$$

Aus

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi_1'} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \varphi_1'} = \frac{\partial f}{\partial \varphi_2'} + \lambda \frac{\partial F}{\partial \varphi_2'} = 0$$

folgt dann:

$$\varphi_1' = \varphi_2'' = \operatorname{arctg} \frac{d}{a+b}, \quad \text{d. h.} \quad \varphi_1' - \varphi_2' = 0. \tag{I}$$

Wir betrachten nun das System des Spiegels (K') als absolut ruhend und fragen, welches Reflexionsgesetz ein bewegter Beobachter K nach der Äthertheorie finden würde.

A. System des Spiegels K' ruhend, Beobachter K bewegt.

Der Spiegel liege in der X'-Z'-Ebene, das Einfallslot sei die $-Y'$-Achse. Der Beobachter K entferne sich in der Richtung χ_0 gegen die Y'-Achse

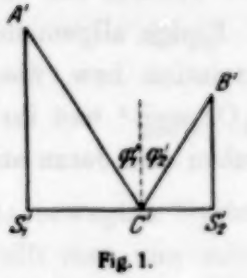


Fig. 1.

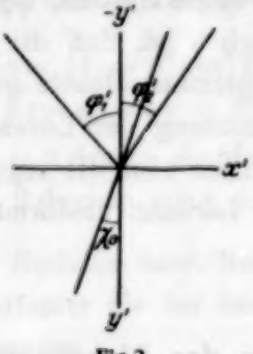


Fig. 2.

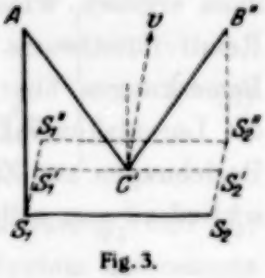


Fig. 3.

mit der Geschwindigkeit v. $\left(\frac{v}{c} = \beta.\right)$ Der einfallende Strahl bildet mit der Richtung von v den Winkel $\psi_1' = \varphi_1' + \chi_0$, der reflektierte Strahl den Winkel $\psi_2' = \varphi_2' - \chi_0$ (Fig. 2).

Für den Beobachter in K tritt Aberration sowohl des einfallenden als auch des reflektierten Strahles ein. Bezeichnet man die Winkel der beiden Strahlen mit v in K mit ψ_1 bzw. ψ_2, so ist

$$\operatorname{tg} \psi_1 = \frac{\sin \psi_1'}{\cos \psi_1' - \beta}, \quad \operatorname{tg} \psi_2 = \frac{\sin \psi_2'}{\cos \psi_2' + \beta}. \tag{1 a}$$

Da nun in K $\psi_1 = \varphi_1 + \chi_0$, $\psi_2 = \varphi_2 - \chi_0$, so folgt aus (1a) nach einigen Umformungen

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 - \psi_1' = \varphi_1 - \varphi_1' = {} & \beta \sin(\varphi_1' + \chi_0) \\ & + \beta^2 \sin(\varphi_1' + \chi_0)\cos(\varphi_1' + \chi_0), \\ \psi_2 - \psi_2' = \varphi_2 - \varphi_2' = {} & -\beta \sin(\varphi_2' - \chi_0) \\ & + \beta^2 \sin(\varphi_2' - \chi_0)\cos(\varphi_2' - \chi_0) \end{aligned}\right\} \quad (1\,a')$$

oder auch

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 - \psi_1' = \varphi_1 - \varphi_1' = {} & \beta \sin(\varphi_1 + \chi_0), \\ \psi_2 - \psi_2' = \varphi_2 - \varphi_2' = {} & -\beta \sin(\varphi_2 - \chi_0)^*. \end{aligned}\right\} \quad (1\,a'')$$

Ist nun nach dem Fermatschen Prinzip in K' $\varphi_1' - \varphi_2' = 0$, (I), so folgt aus (1a') sofort, wenn man im Glied mit $\beta \sin \varphi_1'$ durch seinen Näherungswert aus (3) und im Glied mit β^2 durch den Näherungswert $\sin \varphi_1$ ersetzt:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_2 = {} & 2\beta \sin\varphi_1 \cos\chi_0 - 2\beta^2 \sin\varphi_1 \cos\varphi_1 \cos^2\chi_0 \\ & - 2\beta^2 \sin^2\varphi_1 \sin\chi_0 \cos\chi_0 \end{aligned} \quad (II)$$

als Reflexionsgesetz in K.

B. Spiegelsystem K' bewegt, Beobachter K ruhend.

Ein Lichtstrahl wird an einem mit der Geschwindigkeit v bewegten Spiegel reflektiert, der Winkel zwischen der Richtung von v und der Spiegelnormalen ist χ_0 (Fig. 3). Die Lichtquelle A können wir als im System des Spiegels K' ruhend voraussetzen. Nach der Ätherтheorie bleibt die Bewegung der Lichtquelle ohne Einfluß auf die Lichtgeschwindigkeit. Im ruhenden System K ist die Lichtgeschwindigkeit des einfallenden Strahles gleich c, auch die des reflektierten Strahles sei c, d. h. wir setzen voraus, daß die Lichtgeschwindigkeit durch die Bewegung des Spiegels ebensowenig wie durch diejenige der Lichtquelle beeinflußt wird.

---

* Es sei darauf verzichtet, die sich ergebenden Formeln für $\sin\varphi_1$, $\cos\varphi_1$ usw. mitzuteilen; wir geben jedoch die Näherungswerte (ohne das Glied mit β^2), die sich auch nach der Relativitätstheorie ergeben:

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_1 &= \sin\varphi_1' + \beta\cos\varphi_1' \sin(\varphi_1' + \chi_0), \\ \cos\varphi_1 &= \cos\varphi_1' - \beta\sin\varphi_1' \sin(\varphi_1' + \chi_0), \\ \sin\varphi_2 &= \sin\varphi_2' - \beta\cos\varphi_2' \sin(\varphi_2' - \chi_0), \\ \cos\varphi_2 &= \cos\varphi_2' + \beta\sin\varphi_2' \sin(\varphi_2' - \chi_0); \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_1' &= \sin\varphi_1 - \beta\cos\varphi_1 \sin(\varphi_1 + \chi_0), \\ \cos\varphi_1' &= \cos\varphi_1 + \beta\sin\varphi_1 \sin(\varphi_1 + \chi_0), \\ \sin\varphi_2' &= \sin\varphi_2 + \beta\cos\varphi_2 \sin(\varphi_2 - \chi_0), \\ \cos\varphi_2' &= \cos\varphi_2 - \beta\sin\varphi_2 \sin(\varphi_2 - \chi_0). \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Der Spiegel befinde sich zur Zeit $t = 0$ in $S_1 S_2$ $(= d)$, ein Lichtstrahl gehe zur gleichen Zeit von A aus unter dem Winkel φ_1 gegen die Spiegelnormale $(A S_1 = a)$, er gelange zur Zeit t_1 auf den Spiegel, der sich in $S_1' S_2'$ befindet, werde in C' reflektiert und gelange zur Zeit $t_1 + t_2$ an den Punkt B'', der zu dieser Zeit von der augenblicklichen Lage des Spiegels $S_1'' S_2''$ die Entfernung $B'' S_2'' = b$ hat. Dann ist

$$\begin{array}{l|l|l} A C' = c t_1, & a - v t_1 \cos \chi_0 = c t_1 \cos \varphi_1, & S_1' C' = c t_1 \sin \varphi_1 - v t_1 \sin \chi_0, \\ B'' C' = c t_2, & b + v t_2 \cos \chi_0 = c t_2 \cos \varphi_2, & S_2' C' = c t_2 \sin \varphi_2 - v t_2 \sin \chi_0. \end{array}$$

Das Fermatsche Prinzip fordert:

$$t_1 + t_2 = \frac{a}{c \cos \varphi_1 + v \cos \chi_0} + \frac{b}{c \cos \varphi_2 - v \cos \chi_0} = f(\varphi_1, \varphi_2) = \text{Min.},$$

$$a \frac{c \sin \varphi_1 - v \sin \chi_0}{c \cos \varphi_1 + v \cos \chi_0} + b \frac{c \sin \varphi_2 - v \sin \chi_0}{c \cos \varphi_2 - v \cos \chi_0} - d = F(\varphi_1, \varphi_2) = 0.$$

Hieraus folgt als Reflexionsgesetz in K:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{1 + \beta \cos (\varphi_1 + \chi_0)}{1 - \beta \cos (\varphi_2 - \chi_0)}. \tag{III}$$

Dasselbe kann auch in einer der folgenden Formen geschrieben werden:

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{1 + \beta \cos \varphi_1 \cos \chi_0}{1 - \beta \cos \varphi_2 \cos \chi_0}, \tag{III α}$$

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{\cos \varphi_1 + \beta \cos \chi_0}{\cos \varphi_2 - \beta \cos \chi_0}, \tag{III β}$$

$$\frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi_1}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\varphi_2}{2}} = \frac{1 + \beta \cos \chi_0}{1 - \beta \cos \chi_0}, \tag{III γ}$$

oder aufgelöst:

$$\left.\begin{aligned} \sin \varphi_2 &= \frac{\sin \varphi_1 [1 - \beta^2 \cos^2 \chi_0]}{1 + 2 \beta \cos \varphi_1 \cos \chi_0 + \beta^2 \cos^2 \chi_0}, \\ \cos \varphi_2 &= \frac{\cos \varphi_1 + 2 \beta \cos \chi_0 + \beta^2 \cos \varphi_1 \cos^2 \chi_0}{1 + 2 \beta \cos \varphi_1 \cos \chi_0 + \beta^2 \cos^2 \chi_0}. \end{aligned}\right\} \tag{III δ}$$

Oder auch:

$$\left.\begin{aligned} \sin \varphi_2 &= \sin \varphi_1 - 2 \beta \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 \cos \chi_0 \\ &\quad + 2 \beta^2 \sin \varphi_1 \cos 2 \varphi_1 \cos^2 \chi_0, \\ \cos \varphi_2 &= \cos \varphi_1 + 2 \beta \sin^2 \varphi_1 \cos \chi_0 \\ &\quad + 4 \beta^2 \sin^2 \varphi_1 \cos \varphi_1 \cos^2 \chi_0, \\ \operatorname{tg} \varphi_2 &= \operatorname{tg} \varphi_1 \left[1 - 2 \beta \frac{\cos \chi_0}{\cos \varphi_1} + 2 \beta^2 \cos^2 \chi_0 (1 + 2 \operatorname{tg}^2 \varphi_1)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{III ε}$$

Endlich:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\beta \sin\varphi_1 \cos\chi_0 - 2\beta^2 \sin\varphi_1 \cos\varphi_1 \cos^2\chi_0, \quad \text{(III}\,\xi\text{)}$$

d. h. es ergibt sich das Reflexionsgesetz Harnacks, (d), identisch mit (III ε), und zugleich das Reflexionsgesetz (a) der klassischen Theorie und (*b*) der Relativitätstheorie (III) und (III γ), indem die Geschwindigkeit in der Normalenrichtung $v \cos\chi_0$ an Stelle von v_y genannt wird.

Offenbar wurde bei der Ableitung von keiner Annahme der speziellen Relativitätstheorie Gebrauch gemacht, ebensowenig wurde aber die Galileitransformation benutzt, da ja nur Vorgänge im System K betrachtet wurden. Allerdings kommt in den zur Ableitung benutzten Gleichungen die vektorielle Addition der Geschwindigkeiten c und v zum Ausdruck, so daß man meinen könnte, hierin bereits eine Entscheidung für die Absoluttheorie zu erblicken, doch darf diese vektorielle Addition der Geschwindigkeiten in einem einzigen System auch vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie aus benutzt werden*.

Auch wenn man eine reelle Kontraktion des materiellen Systems $A S_1 S_2 B$ annimmt, besteht die Ableitung zu Recht: an Stelle der Größen a, b und d treten andere Werte und, wie sich später zeigen wird, an Stelle des Winkels χ_0 ein Winkel $\chi = \chi_0 - \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$. Da aber in der Endformel die Längen selbst nicht mehr auftreten, da ferner χ sich von χ_0 nur im Glied mit β^2 unterscheidet und dieser Winkel im Reflexionsgesetz (III) nur in den Gliedern mit β und β^2 auftritt, so wird sich einschließlich der Glieder mit β^2 dasselbe Gesetz ergeben.

Erst wenn man nunmehr die Frage nach dem Reflexionsgesetz in K' stellt, vorausgesetzt, daß in K das Gesetz (III) gilt, hat man zwischen Galilei- und Lorentztransformation für die Aberration zu unterscheiden.

Nach der Absoluttheorie tritt im absolut bewegten System K' Aberration auf, entsprechend den Gleichungen

$$\operatorname{tg}\psi_1' = \frac{\sin\psi_1}{\cos\psi_1 + \beta}, \quad \operatorname{tg}\psi_2' = \frac{\sin\psi_2}{\cos\psi_2 - \beta}, \qquad \text{(1 b)}$$

die sich von (1 a) dadurch unterscheiden, daß ψ' und ψ, β und $-\beta$ vertauscht sind. (1 b) schreiben wir folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 - \psi_1' = \varphi_1 - \varphi_1' &= \beta \sin(\varphi_1 + \chi_0) \\ &\quad - \beta^2 \sin(\varphi_1 + \chi_0)\cos(\varphi_1 + \chi_0), \\ \psi_2 - \psi_2' = \varphi_2 - \varphi_2' &= -\beta \sin(\varphi_2 - \chi_0) \\ &\quad - \beta^2 \sin(\varphi_2 - \chi_0)\cos(\varphi_2 - \chi_0) \end{aligned}\right\} \qquad \text{(1 b')}$$

* M. v. Laue, a. a. O. S. 64: „Die Geschwindigkeit v des Lichtes gegen einen bewegten Stab, bezogen auf ein nichtbewegtes System, ist z. B. nach wie vor die Vektorsumme aus seiner Geschwindigkeit gegen das System und der des Stabes."

oder
$$\left.\begin{aligned}\psi_1 - \psi_1' &= \varphi_1 - \varphi_1' = \beta \sin(\varphi_1' + \chi_0),\\ \psi_2 - \psi_2' &= \varphi_2 - \varphi_2' = -\beta \sin(\varphi_2' - \chi_0)^*.\end{aligned}\right\} \quad (1\,b'')$$

Ist nun in K nach dem Fermatschen Prinzip (III) gültig, so folgt aus (1 b'), wenn man rechts den Näherungswert für $\sin\varphi_1$ aus (2) einsetzt,

$$\varphi_1' - \varphi_2' = 2\beta^2 \cos^2\varphi_1' \sin\chi_0 \cos\chi_0, \quad (IV)$$

d. h. das Gesetz von G. Valle (c).

Man sieht nunmehr auch, weshalb L. Courvoisier zu dem abweichenden Gesetz (f) gelangt: die von ihm benutzten Aberrationsgleichungen (e) sind nur ein Näherungswert für (1 b').

Zusammenfassung.

Bezeichnen wir die Funktion $2\beta \sin\varphi_1 \cos\chi_0 - 2\beta^2 \sin\varphi_1 \cos\varphi_1 \cos^2\chi_0$ mit f, so ergibt sich bei Anwendung der Galileitransformation für die Aberration:

A. System des Spiegels K' ruhend, System K bewegt.

In K' $\quad \varphi_1' - \varphi_2' = 0.$ (I)

In K $\quad \varphi_1 - \varphi_2 = f - 2\beta^2 \sin^2\varphi_1 \sin\chi_0 \cos\chi_0.$ (II)

B. System des Spiegels K' bewegt, System K ruhend.

In K $\quad \varphi_1 - \varphi_2 = f.$ (III)

In K' $\quad \varphi_1' - \varphi_2' = 2\beta^2 \cos^2\varphi_1' \sin\chi_0 \cos\chi_0.$ (IV)

Ob die Lichtquelle in beiden Fällen eine irgendwie gerichtete Geschwindigkeit, sei es relativ zu K oder relativ zu K', besitzt, muß ohne Einfluß sein, da die Aberration erfahrungsgemäß unabhängig von jeder beliebigen Bewegung der Lichtquelle auftritt. Die Aberration tritt im Falle A bei dem System K, im Falle B bei dem System K' auf.

Die in beiden Fällen erhaltenen Reflexionsgesetze unterscheiden sich nur im Glied mit β^2.

2. Die Reflexion des Lichtes an einem Spiegel nach der Relativitätstheorie.

Im Sinne des Relativitätsprinzips** muß folgendes gelten: Wenn in einem „ruhenden" System das Reflexionsgesetz (I) gilt, so muß dasselbe

---

* Die Näherungswerte einschließlich der Glieder mit β werden die gleichen wie oben (2) und (3), da diese Gleichungen durch Vertauschen von β und $-\beta$, φ und φ' in sich selber übergehen.

** A. Einstein, Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie, 1921, S. 9.

auch dann noch gelten, wenn das System „bewegt" ist, das Entsprechende ist für das Reflexionsgesetz (III) auszusagen. Mit anderen Worten, wir brauchen Transformationsgleichungen, die das Gesetz (I) in das Gesetz (III) überführen. Wir fanden, daß die aus der Galileitransformation sich ergebenden Gleichungen diese Überführung nur angenähert leisten, indem Abweichungen im quadratischen Glied auftreten, je nachdem das eine oder andere System bewegt ist.

Relativitätstheoretisch sind die Fälle A und B nicht zu unterscheiden, daher können wir ebensogut von einer Aberration in K' als auch von einer in K sprechen, je nachdem wir entweder K oder K' als ruhend betrachten.

A. Die Lorentztransformation für die Aberration.

Betrachtet man das Spiegelsystem K' als ruhend, so tritt für den sich entfernenden Beobachter K Aberration ein, entsprechend der aus der Lorentztransformation gewonnenen Gleichung

$$\cos\psi = \frac{\cos\psi' - \beta}{1 - \beta\cos\psi'},$$

die sich für den einfallenden und den reflektierten Strahl in der Form schreiben läßt:

$$\operatorname{tg}\psi_1 = \frac{\sin\psi_1'(1-\frac{1}{2}\beta^2)}{\cos\psi_1' - \beta}, \quad \operatorname{tg}\psi_2 = \frac{\sin\psi_2'(1-\frac{1}{2}\beta^2)}{\cos\psi_2' + \beta}. \tag{1c}$$

Oder auch

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 - \psi_1' &= \beta\sin\psi_1' + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\psi_1'\cos\psi_1',\\ \psi_2 - \psi_2' &= -\beta\sin\psi_2' + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\psi_2'\cos\psi_2'\end{aligned}\right\} \tag{1c'}$$

oder

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 - \psi_1' &= \beta\sin\psi_1 - \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\psi_1\cos\psi_1,\\ \psi_2 - \psi_2' &= -\beta\sin\psi_2 - \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\psi_2\cos\psi_2.\end{aligned}\right\} \tag{1c''}$$

In K' ist der Winkel zwischen der Spiegelnormalen und der Richtung von v gleich χ_0, also: $\psi_1' = \varphi_1' + \chi_0$, $\psi_2' = \varphi_2' - \chi_0$. Nehmen wir nun an (unberechtigterweise, wie sich zeigen wird), in K sei der Winkel zwischen einer in K ruhenden Parallelen zur Spiegelnormalen und der Richtung von v gleichfalls χ_0 (d. h. in K werde der Wert χ_0 gemessen), so ist

$$\psi_1 = \varphi_1 + \chi_0, \qquad \psi_2 = \varphi_2 - \chi_0,$$

und aus (1c') folgt

$$\begin{aligned}\varphi_1 - \varphi_1' &= \beta\sin(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin(\varphi_1' + \chi_0)\cos(\varphi_1' + \chi_0),\\ \varphi_2 - \varphi_2' &= -\beta\sin(\varphi_2' - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin(\varphi_2' - \chi_0)\cos(\varphi_2' - \chi_0),\end{aligned}$$

und hieraus, da $\varphi_1' - \varphi_2' = 0$, mit Benutzung des Näherungswertes (3) für $\sin \varphi_1'$:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = f - \beta^2 \sin \chi_0 \cos \chi_0, \tag{V}$$

also nicht das Reflexionsgesetz $\varphi_1 - \varphi_2 = f$ (III).

Wir setzen also, zunächst rein formal:

$$\psi_1 = \varphi_1 + \chi, \qquad \psi_2 = \varphi_2 - \chi$$

und bestimmen χ so, daß $\varphi_1 - \varphi_2 = f$ herauskommt. Aus (1c') folgt zunächst

$$\varphi_1 - \varphi_1' = \beta \sin(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_1' + \chi_0)\cos(\varphi_1' + \chi_0) + \chi_0 - \chi,$$
$$\varphi_2 - \varphi_2' = -\beta \sin(\varphi_2' - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_2' - \chi_0)\cos(\varphi_2' - \chi_0) - \chi_0 + \chi$$

und hieraus

$$\varphi_1 - \varphi_2 = f - \beta^2 \sin \chi_0 \cos \chi_0 + 2\chi_0 - 2\chi.$$

Es ergibt sich also $\varphi_1 - \varphi_2 = f$, wenn

$$\chi = \chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \chi_0 \cos \chi_0.$$

Setzt man diesen Wert oben ein, so ergeben sich die Transformationsgleichungen, die (I) in (II) überführen, in der Form

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_1' + \beta \sin(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_1' + \chi_0)\cos(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0, \\ \varphi_2 &= \varphi_2' - \beta \sin(\varphi_2' - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_2' - \chi_0)\cos(\varphi_2' - \chi_0) - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0. \end{aligned}\right\} \tag{T_1}$$

oder, nach φ_1' und φ_2' aufgelöst:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1' &= \varphi_1 - \beta \sin(\varphi_1 + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_1 + \chi_0)\cos(\varphi_1 + \chi_0) - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0, \\ \varphi_2' &= \varphi_2 + \beta \sin(\varphi_2 - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_2 - \chi_0)\cos(\varphi_2 - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0. \end{aligned}\right\} \tag{T_2}$$

Der oben behandelte Fall B führt natürlich zu dem gleichen Ergebnis: Nimmt man auch in K den Winkel χ_0, so würde sich aus $\varphi_1 - \varphi_2 = f$ das Reflexionsgesetz

$$\varphi_1' - \varphi_2' = \beta^2 \sin \chi_0 \cos \chi_0 \tag{VI}$$

ergeben; und nur mit $\chi = \chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \chi_0 \cos \chi_0$ findet man (III).

Zusammenfassung.

Die Anwendung der aus der Lorentztransformation sich ergebenden Aberrationsgleichungen liefert die vom Relativitätsprinzip geforderte Transformation von (I) in (III) nur dann, wenn in K definitionsmäßig als Winkel, den eine in K ruhende Parallele zum Einfallslot in K' mit der Richtung von v bildet, der Wert

$$\chi = \chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \chi_0 \cos \chi_0$$

genommen wird. Die Transformationsgleichungen haben die oben angegebene Form (T_1) bzw. (T_2).

B. Die Lorentzkontraktion.

Daß im System K ein anderer Winkel χ benutzt werden muß, hängt mit der Lorentzkontraktion materieller Geraden bzw. Körper zusammen. Ohne zunächst auf die Frage, ob die Lorentzkontraktion „eine Folge der Betrachtungsweise“ oder die „Veränderung einer physikalischen Realität“ * ist, einzugehen, sei an folgendes erinnert.

Bildet eine „materielle“ ** Gerade in einem System K' mit der Richtung von v den Winkel χ_0, so will diese Aussage nichts anderes meinen, als daß der in K' ruhende Beobachter den Winkel χ_0 mißt. Er legt z. B. sein Einheitsmaß an die Gerade $(A'B')$ an, fällt von dem Endpunkt (B') das Lot auf die Richtung von v $(B'C')$ und mißt die Länge $B'C'$ (eventuell auch $A'C'$). Aus $\sin\chi_0 = \frac{B'C'}{A'B'}$ oder auch aus $\operatorname{tg}\chi_0 = \frac{B'C'}{A'C'}$ findet er χ_0. Ein Beobachter in einem zu K' bewegten System K aber „beurteilt“ den Winkel anders; er stellt fest, daß eine Kontraktion vorliegt: die Länge $B'C'$, die senkrecht zu v steht, findet er ebenso groß wie der Beobachter in K', die Länge $A'C'$ aber, die in die Richtung von v fällt, erscheint ihm auf den Wert $\overline{A}\,\overline{C} = A'C'\sqrt{1-\beta^2}$ verkürzt. Also:

In K gemessen:	Von K aus beurteilt:
$A'C' = \cos\chi_0$,	$\overline{A}\,\overline{C} = \cos\chi_0\,(1-\frac{1}{2}\beta^2)$,
$B'C' = \sin\chi_0$,	$\overline{B}\,\overline{C} = \sin\chi_0$,
$\operatorname{tg}\chi' = \frac{B'C'}{A'C'} = \operatorname{tg}\chi_0$.	$\operatorname{tg}\bar{\chi} = \frac{\overline{B}\,\overline{C}}{\overline{A}\,\overline{C}} = \operatorname{tg}\chi_0\,(1+\frac{1}{2}\beta^2)$
	oder $\bar{\chi} = \chi_0 + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0\cos\chi_0$.

Das gleiche tritt ein, wenn das zunächst als ruhend angenommene System K' „unter Aufrechterhaltung seines inneren Zustandes“ auf die Geschwindigkeit v gebracht wird, nämlich für den als ruhend angenommenen Beobachter K. (In Analogie zum Ausdruck „Ruhlänge“ ist der in dem System selbst gemessene Winkel χ_0 als „Ruhwinkel“ zu bezeichnen; von jedem anderen System aus beurteilt, ist der Winkel größer als χ_0.)

---

* M. Born, Die Relativitätstheorie Einsteins, S. 183.

** M. v. Laue, a. a. O. S. 61.

Nach dieser Vorbemerkung sei der Fall der Reflexion des Lichtes an einem Spiegel betrachtet: Wir betrachten zunächst sowohl den Spiegel $S_1 S_2$ als auch die Punkte A und B als ruhend. Es sei:

Winkel des Spiegels mit der v-Richtung	$\lambda_0 = 90^0 - \chi_0$
Winkel des Einfallslotes mit der v-Richtung . . .	χ_0
Winkel des einfallenden Strahles mit der v-Richtung	$(\psi_1)_0 = (\varphi_1)_0 + \chi_0$
Winkel des reflektierten Strahles mit der v-Richtung	$(\psi_2)_0 = (\varphi_2)_0 - \chi_0$
Reflexionsgesetz	$(\varphi_1)_0 - (\varphi_2)_0 = 0$ (I).

Nun betrachten wir diesen Vorgang von einem System K aus, das sich vom System des Spiegels (das wir K' nennen) mit der Geschwindigkeit v entfernt (nach links unten, Fig. 2), oder wir bringen das System des Spiegels, dessen Punkte wir uns materiell verbunden denken (Spiegel $S_1 S_2$, Lichtquelle A und Beobachtungsinstrument B auf einer gemeinsamen ebenen Platte montiert), auf die Geschwindigkeit v (nach rechts oben, Fig. 3). In K' wird nach wie vor gemessen:

$$\lambda' = \lambda^0, \quad \chi' = \chi_0, \quad \psi_1' = (\psi_1)_0, \quad \psi_2' = (\psi_2)_0, \quad \varphi_1' = (\varphi_1)_0 = \varphi_2' = (\varphi_2)_0.$$

„Nach der Beurteilung von K" ist aber das System K' durch die Lorentzkontraktion deformiert, und er sagt aus:

Winkel des Spiegels mit der v-Richtung . .	$\bar{\lambda}$	$= 90^0 - \chi_0 + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$
Winkel der in K' als Einfallslot definierten Geraden mit der v-Richtung	$\bar{\chi}$	$= \chi_0 + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$
Winkel des einfallenden Strahles mit der v-Richtung	$\overline{\psi_1}$	$= \psi_1' + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_1' \cos\psi_1'$
		$= \overline{\varphi_1} + \bar{\chi},$
Winkel des reflektierten Strahles mit der v-Richtung	$\overline{\psi_2}$	$= \psi_2' + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_2' \cos\psi_2'$
		$= \overline{\varphi_2} - \bar{\chi},$
Winkel, der in K als Einfallswinkel definiert ist	$\overline{\varphi_1}$	$= \overline{\psi_1} - \bar{\chi}$
		$= \varphi_1' + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_1' \cos\psi_1'$
		$- \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$
Winkel, der in K als Reflexionswinkel definiert ist	$\overline{\varphi_2}$	$= \overline{\psi_2} + \bar{\chi}$
		$= \varphi_2' + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_2' \cos\psi_2' + \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$

Da aber nach der Beurteilung von K der Spiegel den Winkel $\bar{\lambda}$ bildet, so ist nach seiner Beurteilung die Normale zum Spiegel die Gerade, die mit der v-Richtung den Winkel

$$\bar{\chi} = 90^0 - \bar{\lambda} = \chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$$

bildet, also sind nach seiner Beurteilung Einfallswinkel und Reflexionswinkel von der Größe

$$\overline{\overline{\varphi_1}} = \overline{\overline{\psi_1}} - \overline{\overline{\chi}} = \varphi_1' + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_1' + \chi_0)\cos(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$
$$\overline{\overline{\varphi_2}} = \overline{\overline{\psi_2}} + \overline{\overline{\chi}} = \varphi_2' + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_2' - \chi_0)\cos(\varphi_2' - \chi_0) - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$

d. h. während K' die Winkel φ_1' und φ_2' als Einfalls- und Reflexionswinkel definiert und $\varphi_1' - \varphi_2' = 0$ gemessen hat, ist das „Reflexionsgesetz in K' nach der Beurteilung von K", wie sich durch Subtraktion leicht ergibt:

$$\overline{\overline{\varphi_1}} - \overline{\overline{\varphi_2}} = 2\beta^2 \cos^2 \overline{\overline{\varphi_1}} \sin\chi_0 \cos\chi_0.$$

Dies ist aber das Reflexionsgesetz (IV), das sich oben in dem Falle B, d. h. in dem Falle des absolut bewegten Spiegels, ergeben hatte, wenn man für das absolut ruhende System K das Reflexionsgesetz (III) annimmt, und auf dieses die Galileitransformation der Aberration anwendet (1b). Schreiben wir in (1b″) an Stelle von φ_1' und φ_2' $\overline{\overline{\varphi_1}}$ und $\overline{\overline{\varphi_2}}$, so ergibt sich sofort

$$\varphi_1 = \overline{\overline{\varphi_1}} + \beta \sin(\overline{\overline{\varphi_1}} + \chi_0),$$
$$\varphi_2 = \overline{\overline{\varphi_2}} - \beta \sin(\overline{\overline{\varphi_2}} - \chi_0)$$

oder

$$\varphi_1 = \varphi_1' + \beta \sin(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_1' + \chi_0)\cos(\varphi_1' + \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$
$$\varphi_2 = \varphi_2' - \beta \sin(\varphi_2' - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_2' - \chi_0)\cos(\varphi_2' - \chi_0) - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$

d. h. die oben gefundenen Transformationsgleichungen (T_1).

Somit tritt für den Fall B, d. h. den Fall einer Absolutbewegung des Spiegelsystems K' gegenüber dem Äther, die Galileitransformation der Aberration wieder in ihre Rechte, wenn man die Lorentzkontraktion als reell betrachtet. Die reelle Kontraktion der bewegten Körper, die ja als ad hoc eingeführte Hypothese den negativen Ausgang des Michelson-Morleyschen Interferenzversuches erklärt, bewirkt auch, daß im Spiegelsystem, gleichgültig, ob es absolut ruht oder bewegt ist, stets das Reflexionsgesetz (I) festgestellt wird, während nach der Beurteilung des absolut ruhenden Beobachters K das Reflexionsgesetz (IV) gilt, und K in seinem System das Gesetz (III) feststellen wird. Es ist deshalb unmöglich, aus der Messung von Einfalls- und Reflexionswinkel des Lichtes an bewegten Spiegeln eine Absolutbewegung nachzuweisen.

Die oben angewandten Aberrationsgleichungen der Lorentztransformation (1c) oder (1d) sind also im Falle der Absolutbewegung des Spiegelsystems folgendermaßen zu deuten:

1. In K' seien die gemessenen Winkel des einfallenden bzw. reflektierten Strahles ψ_1' und ψ_2'.

2. Wegen der reellen Kontraktion des bewegten Systems K' sind diese Winkel „in Wirklichkeit"

$$\overline{\psi_1'} = \psi_1' + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_1' \cos\psi_1',$$
$$\overline{\psi_2'} = \psi_2' + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_2' \cos\psi_2'.$$

3. Da in K' Aberration vorliegt, so ist in K (Galileitransformation)

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \overline{\psi_1'} + \beta \sin\overline{\psi_1'},\\ \psi_2 &= \overline{\psi_2'} - \beta \sin\overline{\psi_2'}.\end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

4. Also ist

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \psi_1' + \beta \sin\psi_1' + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_1' \cos\psi_1',\\ \psi_2 &= \psi_2' - \beta \sin\psi_2' + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_2' \cos\psi_2'.\end{aligned}\right\} \tag{1c}$$

Betrachtet man nun umgekehrt K' als ruhend, K als bewegt (Fall A), so wird K' folgendes über die Vorgänge in K aussagen: Der Beobachter in K mißt einen Winkel χ_0 und sagt, es sei der Winkel, den eine Parallele zum Einfallslot in K' mit der v-Richtung bildet. Nach der Beurteilung von K' mißt jedoch K seine Winkel mittels eines je nach der Richtung verkürzten Maßstabes; wenn er also χ_0 gemessen hat, so ist dieser Winkel nach der Beurteilung von K' $\overline{\chi_0'} = \chi_0 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$. Ebenso haben die Winkel ψ_1 und ψ_2 (gemessen in K mit den verkürzten Maßstäben) nach der Beurteilung von K' die Werte

$$\overline{\psi_1'} = \psi_1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_1 \cos\psi_1 \quad \text{und} \quad \overline{\psi_2'} = \psi_2 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_2 \cos\psi_2.$$

Also

$$\overline{\psi_1'} = \overline{\varphi_1'} + \overline{\chi_0'} = \psi_1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_1 \cos\psi_1,$$
$$\overline{\psi_2'} = \overline{\varphi_2'} - \overline{\chi_0'} = \psi_2 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\psi_2 \cos\psi_2$$

oder

$$\overline{\varphi_1'} = \varphi_1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_1 + \chi_0)\cos(\varphi_1 + \chi_0) - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$
$$\overline{\varphi_2'} = \varphi_2 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin(\varphi_2 - \chi_0)\cos(\varphi_2 - \chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$
$$\overline{\varphi_1'} - \overline{\varphi_2'} = f - 2\beta^2 \sin^2\overline{\varphi_1'} \sin\chi_0 \cos\chi_0,$$

d. h. das „Reflexionsgesetz in K nach der Beurteilung von K'" ist das oben gefundene Gesetz (II), das wir aus dem Gesetz (I) in K' mittels der Galileitransformation für den Fall gefunden hatten, daß K absolut ruhe (Fall A).

Somit sind in diesem Falle die Aberrationsgleichungen der Lorentztransformation (1c) bzw. (1d) folgendermaßen zu deuten:

1. In K' sind die gemessenen („wahren") Winkel ψ'_1 und ψ'_2.
2. In K liegt Aberration vor, also ist in K (Galileitransformation)

$$\left.\begin{aligned}\overline{\psi}'_1 &= \psi'_1 + \beta \sin \psi'_1 + \beta^2 \sin \psi'_1 \cos \psi'_1,\\ \overline{\psi}'_2 &= \psi'_2 - \beta \sin \psi'_2 + \beta^2 \sin \psi'_2 \cos \psi'_2.\end{aligned}\right\} \quad (1\,a)$$

3. Der Beobachter in K mißt wegen der reellen Verkürzung seiner Maßstäbe

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \overline{\psi}'_1 - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \overline{\psi}'_1 \cos \overline{\psi}'_2,\\ \psi_2 &= \overline{\psi}'_2 - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \overline{\psi}'_2 \cos \overline{\psi}'_1.\end{aligned}\right\}$$

4. Also ist

$$\left.\begin{aligned}\psi_1 &= \psi'_1 + \beta \sin \psi'_1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \psi'_1 \cos \psi'_1,\\ \psi_2 &= \psi'_2 - \beta \sin \psi'_2 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin \psi'_2 \cos \psi'_2.\end{aligned}\right\} \quad (1\,c)$$

Zusammenfassung.

Das Relativitätsprinzip, das die Überführung des Gesetzes (I) in das Gesetz (III) mittels der Gleichungen (T_1) fordert, ist erfüllt, wenn man die Lorentzkontraktion als reelle Kontraktion absolut bewegter materieller Körper auffaßt.

Im Falle des ruhenden Spiegels und des absolut bewegten Beobachters findet letzterer das Gesetz (III), weil er die Winkel mit verkürzten Maßstäben mißt.

Im Falle des absolut bewegten Spiegels findet der Beobachter des Spiegelsystems das Gesetz (I), weil er wegen der reellen Deformation seines Systems und wegen der Kontraktion seiner Maßstäbe Einfallswinkel, Reflexionswinkel und Einfallslot anders definiert als der ruhende Beobachter.

In beiden Fällen ist, entsprechend der Erfahrung, Aberration des Lichtes stets in dem absolut bewegten System vorhanden. Die Aberrationsgleichungen der Galileitransformation führen zusammen mit der Berücksichtigung der Kontraktion zu den Aberrationsgleichungen der Lorentztransformation. Letztere können formal als Darstellung der Aberration entweder im System K oder im System K' gedeutet werden.

3. Darstellung nach der elektromagnetischen Lichttheorie.

Unter den Voraussetzungen der Fig. 2 (Grenzebene der zwei Medien X-Z-Ebene, Einfallsebene einer elektromagnetischen Welle, deren Fortpflanzungsrichtung mit dem Einfallslot, das ist der $-Y$-Achse, den

Winkel φ_1 bildet, die X-Y-Ebene) wird die Welle, falls das erste Medium das Vakuum ist, in der Form

$$e^{i\omega\left[t-\frac{x\sin\varphi_1+y\cos\varphi_1}{c}\right]}$$

dargestellt. Man findet dann das Reflexionsgesetz bekanntlich durch Einführung der Stetigkeitsbedingungen für $\mathfrak{H}_x$, $\mathfrak{H}_y$, $\mathfrak{H}_z$ und $\mathfrak{E}_z$ für die Grenzfläche $y = 0$. Ist also die der reflektierten Welle entsprechende Funktion

$$e^{i\omega\left[t-\frac{x\sin\varphi_2+y\cos\varphi_2}{c}\right]},$$

so muß sich für $y = 0$ ergeben: $\sin\varphi_1 = \sin\varphi_2$, und da die reflektierte Welle nicht vollkommen mit der einfallenden identisch sein kann, $\cos\varphi_2 = -\cos\varphi_1$, oder, wenn $\varphi_2 = 180^0 - \varphi_2$, so ist φ_2 der gewöhnlich so definierte, auf der anderen Seite des Einfallslotes gezählte Reflexionswinkel. ($\varphi_1 = \varphi_2$.)

A. Spiegel, in der Richtung des Einfallslotes bewegt.

Der Spiegel bewege sich mit der Geschwindigkeit v in Richtung der $-Y$-Achse; die Lichtquelle ruhe im Spiegelsystem. Für den ruhenden Beobachter K sind dann die beiden Wellen mit verschiedenen Frequenzen ω anzuschreiben:

Einfallende Welle: $e^{i\omega_1\left[t-\frac{x\sin\varphi_1+y\cos\varphi_1}{c}\right]}$.

Reflektierte Welle: $e^{i\omega_2\left[t-\frac{x\sin\varphi_2+y\cos\varphi_2}{c}\right]}$.

a) Galileitransformation. Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} x &= x', \\ y &= y' - v\,t \end{aligned}\right\} \qquad (G_1)$$

und erhalten durch Einsetzen in die e-Funktionen für $y' = 0$

$$\omega_1[1+\beta\cos\varphi_1] = \omega_2[1+\beta\cos\varphi_2] \qquad (G_2)$$

und

$$\frac{\sin\varphi_1}{1+\beta\cos\varphi_1} = \frac{\sin\varphi_2}{1+\beta\cos\varphi_2}, \qquad (G_3)$$

oder mit $\varphi_2 = 180^0 - \varphi_2$

$$\omega_1[1+\beta\cos\varphi_1] = \omega_2[1-\beta\cos\omega_2] = \varphi'$$

und

$$\frac{\sin\varphi_1}{1+\beta\cos\varphi_1} = \frac{\sin\varphi_2}{1-\beta\cos\varphi_2} \quad \text{oder} \quad \varphi_1 - \varphi_2 = f, \text{ (III)}$$

d. h. (G_2) stellt den in K zu beobachtenden Dopplereffekt dar, (G_3) ist das Reflexionsgesetz (III) in K für $\chi_0 = 0$.

b) Lorentztransformation. Wir setzen

$$\left.\begin{aligned} x &= x', \\ y &= \frac{y' - v t'}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ t &= \frac{t' - \frac{v}{c^2} y'}{\sqrt{1-\beta^2}} \end{aligned}\right\} \qquad (L_1)$$

und erhalten durch Einsetzen in die e-Funktionen für $y' = 0$

$$\omega_1 \frac{1+\beta\cos\varphi_1}{\sqrt{1-\beta^2}} = \omega_2 \frac{1-\beta\cos\varphi_2}{\sqrt{1-\beta^2}} = \omega' \qquad (L_2)$$

und

$$\frac{\sin\varphi_1}{1+\beta\cos\varphi_1} = \frac{\sin\varphi_2}{1-\beta\cos\varphi_2}, \text{ d. h. gleichfalls (III).} \qquad (L_3)$$

Der Dopplereffekt ist etwas verschieden von dem obigen Wert; der Grund liegt darin, daß für die Angabe der Frequenz ω' in K' nicht die Zeit t wie in K, sondern eine andere „Zeit", t', zugrunde gelegt ist. Das für K resultierende Reflexionsgesetz ist das gleiche wie oben.

Nach der Relativitätstheorie hat jede der beiden Wellen auch in K' die Geschwindigkeit c, muß also in den Formen

$$e^{i\omega'\left[t' - \frac{x'\sin\varphi_1' + y'\cos\varphi_1'}{c}\right]},$$
$$e^{i\omega'\left[t' - \frac{x'\sin\varphi_2' + y'\cos\varphi_2'}{c}\right]}$$

darstellbar sein, d. h. es muß sein:

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_1' &= \frac{\sin\varphi_1}{1+\beta\cos\varphi_1}\sqrt{1-\beta^2} = \sin\varphi_2', \\ \cos\varphi_1' &= \frac{\cos\varphi_1 + \beta}{1+\beta\cos\varphi_1} = \cos\varphi_2' \end{aligned}\right\} \qquad (L_4)$$

oder

$$\varphi_1' - \varphi_2' = 0 \qquad (I)$$

und außerdem

$$\varphi_1' = \varphi_1 - \beta\sin\varphi_1 + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_1\cos\varphi_1, \qquad (L_5)$$

d. h. es ergibt sich der nach (T_2) geforderte Wert, wenn in (T_2) $\chi_0 = 0$ gesetzt wird.

B. Bewegung des Spiegels unter einem Winkel χ_0 gegen das Einfallslot.

a) Galileitransformation. Aus

$$\left.\begin{aligned} x &= x' + v\,t\sin\chi_0, \\ y &= y' - v\,t\cos\chi_0 \end{aligned}\right\} \qquad (G_1')$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \omega_1[1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0) &= \omega_2[1-\beta\cos(\varphi_2-\chi)], \\ &= \omega', \end{aligned} \qquad (G_2')$$

$$\frac{\sin\varphi_1}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)} = \frac{\sin\varphi_2}{1-\beta\cos(\varphi_2-\chi_0)}. \qquad (G_3')$$

(G_2') stellt den Dopplereffekt dar, (G_3') ist das allgemeine Gesetz (III).

b) Lorentztransformation. Wir schreiben die Lorentztransformation für das sich bewegende Spiegelsystem K' in der Form*

$$\left.\begin{aligned} x &= x'[1+\tfrac{1}{2}\beta^2\sin^2\chi_0] - y'\tfrac{1}{2}\beta^2\sin\chi_0\cos\chi_0 + vt'\sin\chi_0[1+\tfrac{1}{2}\beta^2], \\ y &= -x'\tfrac{1}{2}\beta^2\sin\chi_0\cos\chi_0 + y'[1+\tfrac{1}{2}\beta^2\cos^2\chi_0] - vt'\cos\chi_0[1+\tfrac{1}{2}\beta^2], \\ t &= \frac{v}{c^2}x'\sin\chi_0 - \frac{v}{c^2}y'\cos\chi_0 + t'[1+\tfrac{1}{2}\beta^2]. \end{aligned}\right\} \qquad (L_1')$$

Durch Einsetzen in die e-Funktionen folgt für $y' = 0$

$$w_1[1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2] = w_2[1-\beta\cos(\varphi_2-\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2] = \omega' \qquad (L_2')$$

und

$$\frac{\sin\varphi_1 - \beta\sin\chi_0 + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_1\sin^2\chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2\cos\varphi_1\sin\chi_0\cos\chi_0}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2}$$

$$= \frac{\sin\varphi_2 - \beta\sin\chi_0 + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_2\sin^2\chi_0 + \tfrac{1}{2}\beta^2\cos\varphi_2\sin\chi_0\cos\chi_0}{1-\beta\cos(\varphi_2-\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2}. \qquad (L_3')$$

Da ferner in K' die Lichtgeschwindigkeit gleichfalls c sein soll, ist außerdem

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_1' &= \frac{\sin\varphi_1 - \beta\sin\chi_0 + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_1\sin^2\chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2\cos\varphi_1\sin\chi_0\cos\chi_0}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2} = \sin\varphi_2', \\ \cos\varphi_1' &= \frac{\cos\varphi_1 + \beta\cos\chi_0 + \tfrac{1}{2}\beta^2\cos\varphi_1\cos^2\chi_0 - \tfrac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_1\sin\chi_0\cos\chi_0}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2} = \cos\varphi_2'. \end{aligned}\right\} \qquad (L_4')$$

Aus dem Wert für $\sin(\varphi_1 - \varphi_1')$ erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1' &= \varphi_1 - \beta\sin(\varphi_1+\chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin(\varphi_1+\chi_0)\cos(\varphi_1+\chi_0), \\ \varphi_2' &= \varphi_2 + \beta\sin(\varphi_2-\chi_0) + \tfrac{1}{2}\beta^2\sin(\varphi_2-\chi_0)\cos(\varphi_2-\chi_0), \end{aligned}\right\} \qquad (L_5')$$

* E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, 1922, S. 207.

d. h. es ergeben sich die obigen Gleichungen (1c''), wenn in diesen sowohl $\psi = \varphi \pm \chi_0$ als auch $\psi' = \varphi' \pm \chi_0$ gesetzt wird. Diese führen aber zum Reflexionsgesetz (V): $\varphi_1 - \varphi_2 = f - \beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$, das, umständlicher, auch durch Auflösen von (L_3') sich ergibt.

Der Grund für dieses Ergebnis liegt darin, daß φ_1 und φ_2 gar nicht Einfalls- und Reflexionswinkel in K sind, sondern die Winkel, die die beiden Strahlen mit der $-Y$-Achse bilden. Da das Einfallslot in K' „nach der Beurteilung von K" mit der $-Y$-Achse den Winkel $\frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$ bildet (nach rechts), so ist der Einfallswinkel um diesen Betrag größer, der Reflexionswinkel um den gleichen Betrag kleiner, so daß also wieder (III) erfüllt ist.

Um also unmittelbar das Reflexionsgesetz (III) für K zu erhalten, müssen φ_1 und φ_2 auf ein um den Winkel $\frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$ nach rechts gedrehtes Koordinatensystem bezogen werden; d. h. wir finden die an Stelle von (L_1') zu benutzenden Gleichungen, wenn wir die Transformation folgendermaßen ausführen:

1. Im System K' hat ein Punkt, bezogen auf die Achsen X', Y', die Koordinaten x', y', bezogen auf die Achsen X_0', Y_0' (um den Winkel χ_0 im Uhrzeigersinn gedrehtes Achsenkreuz), die Koordinaten x_0', y_0'.

2. Mittels der Lorentztransformation gehen wir von X_0', Y_0' auf X_0, Y_0 über. Relativbewegung in Richtung der Y_0-Achse.

3. Der Punkt x_0, y_0 im System X_0, Y_0 wird auf ein Achsenkreuz X, Y bezogen, das gegen X_0, Y_0 um den Winkel $\chi = \chi_0 - \frac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0 \cos\chi_0$ entgegen dem Uhrzeigersinn zurückgedreht ist. Also ist:

$$1.\quad \begin{aligned} x_0' &= x' \cos\chi_0 + y' \sin\chi_0, \\ y_0' &= -x' \sin\chi_0 + y' \cos\chi_0. \end{aligned}$$

$$2.\quad \begin{aligned} x_0 &= x_0', \\ y_0 &= \frac{y_0' - v t'}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned}$$

$$t = \frac{t' - \frac{v}{c^2} y_0'}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

$$3.\quad \begin{aligned} x &= x_0 \cos\chi - y_0 \sin\chi, \\ y &= x_0 \sin\chi + y_0 \cos\chi. \end{aligned}$$

Und somit:

$$\left.\begin{aligned} x &= x'[1+\tfrac{1}{2}\beta^2\sin^2\chi_0]+vt'\sin\chi_0[1+\tfrac{1}{2}\beta^2],\\ y &= -x'\beta^2\sin\chi_0\cos\chi_0+y'[1+\tfrac{1}{2}\beta^2\cos^2\chi_0]-vt'\cos\chi_0[1+\tfrac{1}{2}\beta^2],\\ t &= \frac{v}{c^2}x'\sin\chi_0-\frac{v}{c^2}\quad y'\cos\chi_0+t'[1+\tfrac{1}{2}\beta^2]. \end{aligned}\right\}\ (L_1'')$$

Hieraus folgt dann

$$\omega_1[1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2]=\omega_2[1-\beta\cos(\varphi_2-\chi_0)+\tfrac{1}{2}\beta^2]=\omega'\ (L_2'')$$

und

$$\frac{\sin\varphi_1-\beta\sin\chi_0+\frac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_1\sin^2\chi_0-\beta^2\cos\varphi_1\sin\chi_0\cos\chi_0}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\frac{1}{2}\beta^2}$$
$$=\frac{\sin\varphi_2-\beta\sin\chi_0+\frac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_2\sin^2\chi_0+\beta^2\cos\varphi_2\sin\chi_0\cos\chi_0}{1-\beta\cos(\varphi_2-\chi_0)+\frac{1}{2}\beta^2}.\ (L_3'')$$

Aus (L_3'') ergibt sich nach einigen Vereinfachungen unser Gesetz (III). Ferner folgt (wegen c in K'):

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_1'&=\frac{\sin\varphi_1-\beta\sin\chi_0+\frac{1}{2}\beta^2\sin\varphi_1\sin^2\chi_0-\beta^2\cos\varphi_1\sin\chi_0\cos\chi_0}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\frac{1}{2}\beta^2}=\sin\varphi_2',\\ \cos\varphi_1'&=\frac{\cos\varphi_1+\beta\cos\chi_0+\frac{1}{2}\beta^2\cos\varphi_1\cos^2\chi_0}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\frac{1}{2}\beta^2}=\cos\varphi_2', \end{aligned}\right\}\ (L_4'')$$

d. h.

$$\varphi_1'-\varphi_2'=0 \qquad (I)$$

und

$$\varphi_1-\varphi_1'=\beta\sin(\varphi_1+\chi_0)-\tfrac{1}{2}\beta^2\sin(\varphi_1+\chi_0)\cos(\varphi_1+\chi_0)$$

oder unsere Transformationsgleichung (T_2).

Zur Feststellung des Reflexionsgesetzes in K kommt es nicht darauf an, welche Art der Zeitrechnung in K' verwandt wird. Eliminiert man aus L_1'' die Zeit t', so folgt

$$\left.\begin{aligned} x &= x'[1-\tfrac{1}{2}\beta^2\sin^2\chi_0]+y'\beta^2\sin\chi_0\cos\chi_0+vt\sin\chi_0,\\ y &= y'[1-\tfrac{1}{2}\beta^2\cos^2\chi_0]-vt\cos\chi_0, \end{aligned}\right\}\ (G_1'')$$

und durch Einsetzen in die e-Funktionen ergibt sich sowohl die den Dopplereffekt darstellende Gleichung (G_2') als auch das Gesetz (III). Daß (G_2') sich von (L_2'') unterscheidet, liegt natürlich daran, daß bei (G_2') ω' nach der Zeit t, d. h. der gleichen Zeit, die in K verwendet wird, berechnet wird, in (L_2'') dagegen nach der Zeit t'.

4. Verallgemeinerung der Transformationsgleichungen. Die Bedeutung der Ortszeit.

Wir haben gefunden, daß sowohl die die Galileitransformation darstellenden Gleichungen (G_1'), als auch die die Lorentztransformation darstellenden Gleichungen (L_1''), als auch die die Galileitransformation samt Lorentzkontraktion darstellenden Gleichungen (G_1'') für K zum Reflexionsgesetz (III) führen. Wir verallgemeinern nun das Schema (L_1'') derart, daß wir bei Einsetzen in die Wellenfunktionen für den Dopplereffekt einen Wert erhalten, der sich von dem der Äther- oder Relativitätstheorie höchstens im Gliede mit β^2 unterscheidet, und schreiben:

$$\left.\begin{aligned} x &= x'[\lambda_1 + \lambda_1'\beta^2] + y'[\lambda_2 + \lambda_2'\beta^2] + vt'\sin\chi_0[1 + \zeta\beta^2], \\ y &= x'[\mu_1 + \mu_1'\beta^2] + y'[\mu_2 + \mu_2'\beta^2] - vt'\cos\chi_0[1 + \zeta\beta^2], \\ t &= x'\frac{\beta}{c}v_1 \qquad + y'\frac{\beta}{c}v_2 \qquad + t'[1 \qquad + \zeta\beta^2]\,^*. \end{aligned}\right\} \quad (E_1)$$

Bei Einsetzen in die e-Funktion werden die Koeffizienten von x' und y':

$$\left.\begin{aligned} A' &= \frac{(\lambda_1 + \lambda_1'\beta^2)\sin\varphi_1 + (\mu_1 + \mu_1'\beta^2)\cos\varphi_1 - \beta v_1}{1 + \beta\cos(\varphi_1 + \chi_0) + \zeta\beta^2}, \\ B' &= \frac{(\lambda_2 + \lambda_2'\beta^2)\sin\varphi_1 + (\mu_2 + \mu_2'\beta^2)\cos\varphi_1 - \beta v_2}{1 + \beta\cos(\varphi_1 + \chi_0) + \zeta\beta^2}. \end{aligned}\right\} \quad (E_2)$$

Wir fragen nun, welchen Bedingungen müssen die Koeffizienten genügen, damit 1. in K die Gleichung (III) gilt, 2. in K' die Welle ebenso wie in K durch eine analoge e-Funktion dargestellt und ihr auch die Geschwindigkeit c zugeschrieben werden kann?

Zu 1. Es muß sein

$$\frac{(\lambda_1 + \lambda_1'\beta^2)\sin\varphi_1 + (\mu_1 + \mu_1'\beta^2)\cos\varphi_1 - \beta v_1}{1 + \beta\cos(\varphi_1 + \chi_0) + \zeta\beta^2} = \frac{(\lambda_1 + \lambda_1'\beta^2)\sin\varphi_2 - (\mu_1 + \mu_1'\beta^2)\cos\varphi_2 - \beta v_2}{1 - \beta\cos(\varphi_2 - \chi_0) + \zeta\beta^2}$$

identisch mit

$$\frac{\sin\varphi_1}{1 + \beta\cos(\varphi_1 + \chi_0)} = \frac{\sin\varphi_2}{1 - \beta\cos(\varphi_2 - \chi_0)}.$$

---

* Die Koeffizienten von β^2 bei t' in der ersten und zweiten Gleichung könnten auch von ζ verschieden sein, doch ist dies ohne Einfluß.

Schreibt man die linke Seite in der Form

$$\frac{\lambda_1 \sin\varphi_1}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)} + \frac{\mu_1\cos\varphi_1}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)} - \beta\nu_1 + \beta^2\nu_1\cos(\varphi_1+\chi_0),$$
$$+ \beta^2(\lambda_1'-\zeta)\sin\varphi_1,$$
$$+ \beta^2\mu_1'\cos\varphi_1$$
$$= \frac{\lambda_1\sin\varphi_1}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)} + \frac{\mu_1\cos\varphi_1}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)} - \beta\nu_1 + \beta^2\sin\varphi_1(\lambda_1'-\zeta-\nu_1\sin\chi_0),$$
$$+ \beta^2\cos\varphi_1(\nu_1\cos\chi_0+\mu_1'),$$

so wird die Fermatsche Gleichung (III) herauskommen, wenn die Koeffizienten von $\cos\varphi_1$ verschwinden, also wenn

$$\mu_1 = 0, \tag{a}$$
$$\nu_1\cos\chi_0 + \mu_1' = 0. \tag{b}$$

Zu 2. Die Bedingung dafür, daß die Welle auch in K' mit de: Geschwindigkeit c darstellbar ist [und somit in K' das Gesetz (I) gefunden wird] ist

$$\left.\begin{aligned} \sin\varphi_1' &= \frac{(\lambda_1+\lambda_1'\beta^2)\sin\varphi_1 + (\mu_1+\mu_1'\beta^2)\cos\varphi_1 - \beta\nu_1}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\zeta\beta^2}, \\ \cos\varphi_1' &= \frac{(\lambda_2+\lambda_2'\beta^2)\sin\varphi_1 + (\mu_2+\mu_2'\beta^2)\cos\varphi_1 - \beta\nu_2}{1+\beta\cos(\varphi_1+\chi_0)+\zeta\beta^2}. \end{aligned}\right\} \quad (E_4)$$

Durch Koeffizientenvergleichung folgt:

$$\lambda_1^2 + \lambda_2^2 = 1, \tag{c}$$
$$\lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 = 0, \tag{d}$$
$$\mu_1^2 + \mu_2^2 = 1, \tag{e}$$
$$\nu_1\lambda_1 + \nu_2\lambda_2 = \sin\chi_0, \tag{f}$$
$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = \cos\chi_0, \tag{g}$$
$$(\lambda_1'-\zeta)\lambda_1 + \lambda_2\lambda_2' + \tfrac{1}{2}\nu_1^2 + \tfrac{1}{2}\nu_2^2 = \tfrac{1}{2}\sin^2\chi_0, \tag{h}$$
$$(\mu_2'-\zeta)\mu_2 + \mu_1\mu_1' + \tfrac{1}{2}\nu_1^2 + \tfrac{1}{2}\nu_2^2 = \tfrac{1}{2}\cos^2\chi_0, \tag{i}$$
$$\lambda_1\mu_1' + \mu_2\lambda_2' + \mu_1(\lambda_1'-\zeta) + \lambda_2(\mu_2'-\zeta) = -\sin\chi_0\cos\chi_0, \tag{k}$$

d. h. zehn der Konstanten können als Funktion der elften (ζ) dargestellt werden:

$$\lambda_1 = \pm 1, \quad \lambda_1' = \pm(\zeta - \tfrac{1}{2}\cos^2\chi_0),$$
$$\mu_1 = 0, \quad \mu_1' = \mp\sin\chi_0\cos\chi_0,$$
$$\lambda_2 = 0, \quad \lambda_2' = 0, \quad \nu_1 = \pm\sin\chi_0,$$
$$\mu_2 = \pm 1, \quad \mu_2' = \pm(\zeta - \tfrac{1}{2}\sin^2\chi_0), \quad \nu_2 = \mp\cos\chi_0.$$

Oder die Transformationsgleichungen, die den beiden Bedingungen genügen, haben die Form (mit $\lambda_1 = +1$)

$$\left.\begin{aligned} x &= x'[1+\beta^2(\zeta-\tfrac{1}{2}\cos^2\chi_0)] + vt'\sin\chi_0[1+\zeta\beta^2],\\ y &= -x'\beta^2\sin\chi_0\cos\chi_0 + y'[1+\beta^2(\zeta-\tfrac{1}{2}\sin^2\chi_0)] - vt'\cos\chi_0[1+\zeta\beta^2],\\ t &= \frac{\beta}{c}x'\sin\chi_0 - \frac{\beta}{c}y'\cos\chi_0 + t'[1+\zeta\beta^2]. \end{aligned}\right\} \quad (E_1')$$

Berechnet man aus (E_2') durch Einsetzen der Koeffizienten ψ_1', so erhält man natürlich die Gleichung (T_2).

Bei allen Transformationsgleichungen der Form (E_1') wird also im ruhenden System das Gesetz (III), im bewegten System das Gesetz (I) und die Lichtgeschwindigkeit c gefunden werden. Im besonderen ergibt sich für $\zeta = \frac{1}{2}$ die Lorentztransformation (L_1''), für $\zeta = 0$ definiert die dritte Gleichung von (E_1') die Lorentzsche „Ortszeit".

Eliminiert man nun aus (E_1') die Zeit t' (für beliebiges ζ), so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} x &= x'[1+A_1\beta^2] + y'A_2\beta^2 + vt\sin\chi_0,\\ y &= y'[1+M_2\beta^2] - vt\cos\chi_0, \end{aligned}\right\} \quad (G_1''')$$

wobei

$$A_1 = \zeta - \tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}\sin^2\chi_0,$$
$$A_2 = \sin\chi_0\cos\chi_0,$$
$$M_2 = \zeta - \tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}\cos^2\chi_0,$$

(G_1''') können wir zerlegen:

1. in die Galileitransformation:

$$x = x'' + vt\sin\chi_0,$$
$$y = y'' - vt\cos\chi_0;$$

2. in die Transformation:

$$x'' = x'[1+A_1\beta^2] + y'A_2\beta^2,$$
$$y'' = y'[1+M_2\beta^2].$$

Letztere aber stellt eine reelle Kontraktion der materiellen Körper im bewegten System dar, wie aus folgendem hervorgeht:

1. Ein Punkt hat im System $X'Y'$ die Koordinaten x', y', in einem gegen $X'Y'$ um den Winkel Φ_0 nach rechts gedrehten System X_0', Y_0' seien seine Koordinaten x_0', y_0'.

2. In der X_0'-Richtung sei eine reelle Kontraktion von $(1-\varkappa_1\beta^2)$, in der Y_0'-Richtung von $(1-\varkappa_2\beta^2)$ vorhanden, d. h. wahre Koordinaten x_0'', y_0''.

3. Der Punkt x_0'', y_0'' wird auf ein gegen $X_0''Y_0''$ um den Winkel Φ nach links gedrehtes System X'', Y'' bezogen.

Also ist:

$$\begin{aligned}
1.\quad x_0' &= x'\cos\Phi_0 + y'\sin\Phi_0,\\
y_0' &= -x'\sin\Phi_0 + y'\cos\Phi_0.\\
2.\quad x_0'' &= x_0'(1-\varkappa_1\beta^2),\\
y_0'' &= y_0'(1-\varkappa_2\beta^2).\\
3.\quad x'' &= x_0''\cos\Phi + y_0''\sin\Phi,\\
y'' &= x_0''\sin\Phi - y_0''\cos\Phi.
\end{aligned}$$

Berechnet man nun x'' und y'' als Funktionen von x' und y' und setzt die Koeffizienten mit denen von (G_1''') gleich, so folgt:

$$\operatorname{tg} 2\Phi_0 = \frac{A_2}{A_1 - M_2}, \qquad \varkappa_1 = \tfrac{1}{2}\left[-A_1 - M_2 - \sqrt{(A_1-M_2)^2 + A_2^2}\right],$$

$$\Phi_0 - \Phi = \tfrac{1}{2}\beta^2 A_2, \qquad \varkappa_2 = \tfrac{1}{2}\left[-A_1 - M_2 + \sqrt{(A_1-M_2)^2 + A_2^2}\right],$$

d. h. (G_1''') stellt eine reelle Kontraktion dar; setzt man die Werte für A_1, A_2 und M_2 ein, so ergibt sich:

$$\Phi_0 = \chi_0, \qquad \varkappa_1 = -\xi + \tfrac{1}{2},$$

$$\Phi_0 - \Phi = \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0\cos\chi_0, \qquad \varkappa_2 = -\xi + 1,$$

d. h. bei beliebigem Werte von ξ stellen die verallgemeinerten Gleichungen (E_1') eine reelle Kontraktion von $\left(1 + (\xi - \tfrac{1}{2})\beta^2\right)$ senkrecht zur Richtung von v, von $\left(1 + (\xi - 1)\beta^2\right)$ in der Richtung von v dar. Zugleich werden die Punkte des bewegten Systems auf ein um den Winkel $\tfrac{1}{2}\beta^2 \sin\chi_0\cos\chi_0$ nach rechts gedrehtes Koordinatensystem bezogen. $\xi = \tfrac{1}{2}$ ergibt $\varkappa_1 = 0$, $\varkappa_2 = \tfrac{1}{2}$.

Der Begriff der „Ortszeit“ t' (im speziellen, Lorentzschen Sinne) ergibt sich bekanntlich aus der Unmöglichkeit einer exakten Bestimmung der Gleichzeitigkeit an verschiedenen Punkten eines Systems, wenn sich dieses „absolut“ bewegt, der Beobachter die Gleichzeitigkeit mit Lichtsignalen feststellen will und von der Bewegung seines Systems gegenüber dem Äther nichts weiß, d. h. für sein System die Lichtgeschwindigkeit c annimmt*.

In einem ruhenden System K wird z. B. vom Punkte O aus zur Zeit $t = 0$ ein Lichtsignal gegeben, das im Punkte $P(x, y)$ zur Zeit $t = \frac{r}{c}$ $(OP = r)$ ankommt. Der Beobachter in P stellt deshalb seine der in O befindlichen vollkommen gleiche Uhr auf die Zeit $t = \frac{r}{c}$ ein und hat damit seine Uhr der in O synchronisiert**.

---

* K. Försterling, Lehrb. d. Optik, 1928.

** M. v. Laue, a. a. O. S. 51.

Ein Beobachter in einem sich mit der Geschwindigkeit v in Richtung der Y-Achse entfernenden System erhält das von dem mitbewegten Punkte O', der zur Zeit $t = 0$ mit O zusammenfiel, ausgesandte Signal später, nämlich zur Zeit $t = \frac{\varrho}{c}$; falls er aber von der Absolutbewegung seines Systems nichts weiß, mißt er in seinem System (wenn keine reelle Kontraktion vorliegt) den Abstand $r' = r$, und da er die Lichtgeschwindigkeit auch in seinem System gleich c voraussetzt, richtet er die in P befindliche Uhr auf $t = \frac{r'}{c}$.

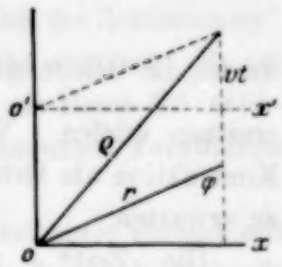


Fig. 4.

Nun ist (Fig. 4):

$$\varrho = ct, \quad r' = ct', \quad \varrho^2 = r'^2 + v^2 t^2 + 2vctt' \cos\varphi,$$

woraus sich bei Berücksichtigung der Glieder mit β^2 ergibt:

$$t' = t \cdot [1 - \beta \cos\varphi - \tfrac{1}{2}\beta^2 \sin^2\varphi]$$

oder

$$t = \frac{v}{c^2} y' + t'[1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \cos^2\varphi],$$

d. h. die Lorentzsche „Ortszeit" ist die Annäherung an diesen Wert bei Vernachlässigung der Glieder mit β^2. Wenn, wie oben, die Richtung von v mit der $-Y$-Achse den Winkel χ_0 bildet, so ergibt sich

$$t = \frac{v}{c^2}(x' \sin\chi_0 - y' \cos\chi_0) + t'[1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \cos^2(\varphi + \chi_0)].$$

Bei Vernachlässigung der Glieder mit β^2 ist diese Gleichung identisch mit der dritten Gleichung von (E_1') für $\xi = 0$; man sieht nunmehr, weshalb mit der Lorentzschen Ortszeit im System K' die gleichen optischen Gesetze wie in einem absolut ruhenden System sich ergeben müssen.

Berücksichtigen wir bei der Berechnung der Ortszeit die reelle Kontraktion der Maßstäbe in K', schreiben wir also dem Punkte P' die wahren Koordinaten x'' und y'' zu ($x'' = x$, $y'' = y$), so wird der Beobachter in K' messen:

$$x' = x'', \; y' = y''(1 + \tfrac{1}{2}\beta^2),$$

also

$$r' = r''[1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 \cos^2\varphi],$$

und es gilt

$$\varrho = ct, \quad r' = ct', \quad \varrho^2 = r''^2 + v^2 t^2 + 2r''vt \cos\varphi$$

und somit

$$t' = t[1 - \beta\cos\varphi - \tfrac{1}{2}\beta^2\sin^2\varphi + \tfrac{1}{2}\beta^2\cos^2\varphi]$$

oder

$$t = \frac{v}{c^2}y' + t'[1 + \tfrac{1}{2}\beta^2],$$

da wir im Gliede mit $\frac{v}{c^2}\,y''$ durch y', d. h. den in K' gemessenen Wert ersetzen dürfen. Wir erhalten also bei Berücksichtigung der reellen Kontraktion als Ortszeit in K' die Zeit t' der Lorentztransformation, wie zu erwarten.

Die „Zeit" t' eines bewegten Systems ist somit die von dem bewegten Beobachter durch Anwendung von Lichtsignalen gewonnene „Zeitangabe seiner Uhren". Diese Angaben weichen aber, da sie nach „Ortszeit" eingestellt sind, von der „wahren" Zeit ab. Letztere könnten mittels Lichtsignalen nur im absolut ruhenden System (Äther) festgestellt werden.

Das „Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit" sagt somit aus:

Die Lichtgeschwindigkeit hat den konstanten Wert c nur in dem absolut ruhenden System. Wenn wir aber zur Definition der Gleichzeitigkeit an verschiedenen Punkten eines gleichförmig bewegten Systems Lichtsignale verwenden, so definieren wir die Gleichzeitigkeit so, als ob das Licht sich in dem System mit der konstanten Geschwindigkeit c ausbreiten würde.

Wenn die Relativitätstheorie z. B. für eine im Punkte y' des Systems K' aufgestellte Uhr zu dem Ergebnis kommt*: der mitbewegte Beobachter liest ein Zeitintervall $\Delta t'$ ab, der Beobachter in K dagegen ein Zeitintervall $\Delta t = \Delta t'\,(1 + \frac{1}{2}\beta^2)$, und dieses Ergebnis so interpretiert: „Eine mit der Geschwindigkeit v bewegte Uhr geht also im Verhältnis $\sqrt{1-\beta^2}$ langsamer als dieselbe Uhr, wenn sie ruht", so scheint mir die folgende Interpretation gedanklich einfacher: Der bewegte Beobachter hat, um die Gleichzeitigkeit an verschiedenen Punkten seines Systems zu definieren, Lichtsignale benutzt; da er nun dem Lichte auch in seinem System die Geschwindigkeit c (fälschlicherweise) zuschreibt, so hat er seine Uhren so eingestellt, daß sie gegenüber den Uhren im absolut ruhenden System, die die „wahre" Zeit anzeigen, langsamer gehen. (Dazu kommt aus dem gleichen Grunde je nach der Lage des Punktes eine konstante Zeitdifferenz für $t = t' = 0$.)

Die Lorentztransformationen behalten somit ebenso wie bei der Darstellung der Aberration ihre formale Gültigkeit; wie aber bei der

* M. v. Laue, a. a. O. S. 58.

Aberration mit der Annahme der Realität der Kontraktion sich die Schwierigkeiten beheben, die bei der Frage nach dem absoluten oder relativen Charakter der Aberration entstehen, so verschwindet auch die gedanklich schwierige „Relativität der Zeit", wenn man unter der gleichen Annahme über die Kontraktion nur von einer „Relativität der Zeitmessung" spricht, die den absoluten Charakter der „Zeit" nicht antastet. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf die Ausführungen von Herrn Försterling im Vorwort (S. V) sowie auf S. 320 seines genannten Lehrbuches der Optik hingewiesen.

Nach den üblichen Darstellungen der Relativitätstheorie scheint mir z. B. auch darin eine gewisse Schwierigkeit zu liegen, daß man einerseits zu dem bekannten Additionstheorem der Geschwindigkeit gelangt, die Lichtgeschwindigkeit somit als niemals überschreitbare Grenzgeschwindigkeit betrachtet*, andererseits aber in einem System doch die gewöhnliche Vektoraddition von Geschwindigkeiten zuläßt*. Deutet man jedoch die Lorentztransformation in dem angegebenem Sinne, so sieht man deutlich den Unterschied zwischen „wahrer" und „gemessener" Geschwindigkeit.

Es sei z. B. im System K im Punkte x_1, y_1 zur Zeit t_1 ein Signal (das kein Lichtsignal zu sein braucht) gegeben, das zur Zeit t_2 nach dem Punkte x_2, y_2 gelangt. Die Geschwindigkeit ist dann $w = \frac{r}{t_2 - t_1}$. (Es kann sich auch um einen sich mit der Geschwindigkeit w bewegenden Körper handeln.) Es sei $x_2 = x_1 + r\cos\varphi$, $y_2 = y_1 + r\sin\varphi$.

Für ein mit der Geschwindigkeit v in der Richtung der X-Achse bewegtes System K' gilt die Galileitransformation

$$x_1'' = x_1 - v t_1, \quad x_2'' = x_2 - v t_2 = x_1 + r\cos\varphi - v t_2,$$
$$y_1'' = y_1, \quad y_2'' = y_2 = y_1 + r\sin\varphi$$

und somit

$$r'' = r\left[1 - \frac{v}{w}\cos\varphi + \frac{1}{2}\frac{v^2}{w^2}\sin^2\varphi\right].$$

Also ist die „wahre" Geschwindigkeit in K':

$$w'' = w\left[1 - \frac{v}{w}\cos\varphi + \frac{1}{2}\frac{v^2}{w^2}\sin^2\varphi\right].$$

Der Beobachter in K' mißt aber die Strecken

$$x_2' - x_1' = (x_2'' - x_1'')\left(1 + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right),$$
$$y_2' - y_1' = (y_2'' - y_1'')$$

* M. v. Laue, a. a. O. S. 64.

und somit

$$r' = r\left[1 - \frac{v}{w}\cos\varphi + \frac{1}{2}\frac{v^2}{w^2}\sin^2\varphi + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\cos^2\varphi\right].$$

Außerdem mißt K' „Ortszeit“:

$$t_1' = t\left[1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right] - \frac{v}{c^2}x_1',$$

$$t_2' = t\left[1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right] - \frac{v}{c^2}x_2'.$$

Also

$$t_2' - t_1' = (t_2 - t_1)\left[1 - \frac{v\,w}{c^2}\cos\varphi - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right].$$

Somit ist die in K' gemessene Geschwindigkeit

$$w' = \frac{v'}{t_2' - t_1'} = w\,\frac{1 - \frac{v}{w}\cos\varphi + \frac{1}{2}\sin^2\varphi\left(\frac{v^2}{w^2} - \frac{v^2}{c^2}\right)}{1 - \frac{v\,w}{c^2}\cos\varphi}.$$

Da K' ferner feststellt:

$$\operatorname{tg}\varphi' = \frac{y_2' - y_1'}{x_2' - x_1'} = \frac{\sin\varphi\left(1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right)}{\cos\varphi - \frac{v}{w}} \quad \text{(vgl. Aberration!)},$$

so ist

$$\sin\varphi' = \frac{\sin\varphi\left(1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{w^2}\right)}{1 - \frac{v}{w}\cos\varphi + \frac{1}{2}\left(\frac{v^2}{w^2} - \frac{v^2}{c^2}\right)\sin^2\varphi},$$

$$\cos\varphi' = \frac{\cos\varphi - \frac{v}{w}}{1 - \frac{v}{w}\cos\varphi + \frac{1}{2}\left(\frac{v^2}{w^2} - \frac{v^2}{c^2}\right)\sin^2\varphi}$$

und somit

$$\left.\begin{aligned} w_x' &= w'\cos\varphi' = \frac{w_x - v}{1 - \frac{v\,w_x}{c^2}}, \\ w_y' &= w'\sin\varphi' = \frac{w_y\left(1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right)}{1 - \frac{v\,w_x}{c^2}}. \end{aligned}\right\} \text{(Add.-Theorem der Geschw.)}$$

5. Anwendung auf den Michelson-Morleyschen Interferenzversuch.

Im bewegten System wird für die erste Reflexion an dem unter 45^0 gegen v geneigten Spiegel gemessen:

$$\lambda' = 45^0, \quad \psi_1' = 90^0, \quad \varphi_1' = 45^0,$$
$$\chi_0 = 45^0, \quad \psi_2' = 0^0, \quad \varphi_2' = 45^0,$$

also

$$\underline{\varphi_1' - \varphi_2' = 0.} \tag{I}$$

Die „wahren" Winkel, d. h. die Winkel, die der ruhende Beobachter feststellt, sind

$$\bar{\lambda} = 45^0 + \tfrac{1}{4}\beta^2, \quad \bar{\psi}_1 = 90^0, \quad \bar{\varphi}_1 = 45^0 - \tfrac{1}{4}\beta^2,$$
$$\bar{\chi} = 45^0 + \tfrac{1}{4}\beta^2, \quad \bar{\psi}_2 = 0^0, \quad \bar{\varphi}_2 = 45^0 + \tfrac{1}{4}\beta^2,$$

ferner ist der Winkel zwischen dem wahren Einfallslot und v

$$\bar{\bar{\chi}} = 45^0 - \tfrac{1}{4}\beta^2,$$

also sind Einfalls- und Reflexionswinkel:

$$\bar{\bar{\varphi}}_1 = 45^0 + \tfrac{1}{4}\beta^2,$$
$$\bar{\bar{\varphi}}_2 = 45^0 - \tfrac{1}{4}\beta^2,$$

also

$$\underline{\bar{\bar{\varphi}}_1 - \bar{\bar{\varphi}}_2 = \tfrac{1}{2}\beta^2.} \tag{IV}$$

Endlich ist in K:

$$\varphi_1 = 45^0 + \beta,$$
$$\varphi_2 = 45^0,$$

also

$$\underline{\varphi_1 - \varphi_2 = \beta.} \tag{III}$$

Es wird also im bewegten System das gewöhnliche Reflexionsgesetz (I) gefunden; nach der Beurteilung von K gilt aber in K' das Gesetz (IV), endlich findet K in seinem System das Fermatsche Gesetz (III) bestätigt. Die Aberration ist die der klassischen Theorie.

Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes.

Von **Henryk Niewodniczański** aus Wilna, z. Z. in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. April 1929.)

Es wurde die Fluoreszenz des destillierenden Hg-Dampfes im starken Magnetfelde untersucht. Die von Franck und Grotrian berichtete Verstärkung im Magnetfelde der mit der Hg-Linie λ 2537 Å angeregten Fluoreszenzstrahlung wurde nicht bestätigt gefunden. Dagegen wurde eine mechanische Wirkung des inhomogenen Magnetfeldes auf den destillierenden Hg-Dampfstrom festgestellt. Es wurde weiterhin bei der Anregung mit dem Lichte einer Hg-Bogenlampe oder der Linie λ 2537 Å allein eine Beeinflussung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung der ganzen destillierenden Dampfsäule durch ein nur an der Anregungsstelle wirkendes Magnetfeld beobachtet. Dieses Verhalten der Fluoreszenzstrahlung wurde durch den Zeemaneffekt und die Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å gedeutet. Es ergibt sich, daß bei der Fluoreszenzanregung eines nicht allzu dichten Hg-Dampfes mit dem Lichte der Hg-Linie λ 2537 Å in erster Linie die Hg-Atome und nicht die Hg_2-Moleküle angeregt werden. Die sichtbare Fluoreszenzstrahlung des Hg-Dampfes ist nicht polarisiert und bleibt im Magnetfelde unpolarisiert.

I. Einleitung.

Als Träger der kontinuierlichen Banden im Spektrum der Fluoreszenzstrahlung des Quecksilberdampfes werden allgemein die metastabilen Hg_2-Moleküle angenommen. Das Fluoreszenzlicht wird emittiert ganz unabhängig davon, ob solche Hg_2-Moleküle schon im unangeregten Dampfe vorhanden sind, oder aber nach der Vorstellung, welche zum erstenmal von Franck und Grotrian* ausgesprochen war, übereinstimmend mit den Vermutungen des Verfassers**, erst während der Zusammenstöße der angeregten Hg-Atome mit den unangeregten entstehen; für die Emission der Frequenzen, welche im Bereiche der kontinuierlichen Fluoreszenzbanden liegen, ist nur der Zerfall der metastabilen Hg_2-Moleküle, in welchen das eine von beiden Atomen angeregt ist, verantwortlich; die Anregungszustände können dabei $2\,^3P_{0,1,2}$ oder $2\,^1P_1$ sein. Der Zerfall findet bei den Zusammenstößen der metastabilen Hg_2-Moleküle mit den Hg-Atomen statt. Während eines solchen Zusammenstoßes wird ein kleiner Teil der Energie des angeregten Atoms im Molekül für die Dissoziationsarbeit des Moleküls verbraucht, ein anderer Teil in die kinetische Energie der nach dem Zerfall auseinanderfliegenden normalen Hg-Atome umgewandelt, und die übrigbleibende Energie wird als die Fluoreszenzstrahlung emittiert.

* J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921.

** H. Niewodniczański, ebenda **49**, 59, 1928.

Houtermans* versuchte mittels dieses Mechanismus die Emission der kontinuierlichen Fluoreszenzbanden (mit den Wellenlängen $> \lambda 2537$ Å) quantitativ zu erklären.

Franck und Grotrian** haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Dissoziation der Hg_2-Moleküle, mit welcher die Bandenemission zusammenhängt, nicht nur während der Zusammenstöße, sondern auch im genügend starken magnetischen Felde (von etwa 15000 Gauß) erfolgt. Wegen des engen Zusammenhanges ihrer Experimente mit den im folgenden zu beschreibenden Versuchen erscheint es zweckmäßig, hier einen kurzen Auszug aus der Arbeit von Franck und Grotrian vorauszuschicken.

„In einem gut ausgepumpten U-förmig gebogenen Quarzrohr, bei dem die Schenkel nach unten zeigen, wird Quecksilber aus einem Schenkel schnell in den zweiten gekühlten Schenkel hinüberdestilliert. Dicht oberhalb des Niveaus des siedenden Quecksilbers wird der Dampf mit Licht der Linie 2536 bestrahlt. Unter diesen Bedingungen wandert das grüne Zerfallsleuchten der unter Einwirkung von 2536 gebildeten Hg_2 nur so weit mit dem Hg-Strome, wie der Hg-Druck groß genug ist, um durch reichliche Zusammenstöße den Zerfall auszulösen. Nur durch Zusatz von anderen Gasen (auch Edelgasen) erreicht man das Auftreten des Zerfallsleuchtens durch die ganze Länge des Rohres (etwa 25 cm). Bei den vorliegenden Versuchen wurde meistens kein Zusatzgas gebraucht, so daß der obere Teil des U-Rohres ganz dunkel war. Bringt man jedoch diesen von der Anregungsstelle 10 bis 12 cm entfernten Teil in ein Magnetfeld von etwa 15000 Gauß, so tritt an dieser Stelle sofort wieder ein deutliches Leuchten auf. Bei gutem Vakuum sieht die Erscheinung folgendermaßen aus: An der Einfallstelle des Lichtes tritt ein schwaches grünes Leuchten auf, der anschließende Teil des Rohres bleibt dunkel bis etwa 1 cm vor den Polen des großen Elektromagnets, wo das Streufeld merkliche Intensität hat, zwischen den Polen ist das Leuchten am stärksten, bleibt jedoch auch jenseits des Magnetfeldes, allmählich schwächer werdend, nachweisbar bis in den gekühlten Schenkel des U-Rohres hinein bestehen. Enthält das Verdampfungsrohr Wasserstoff von 0,4 mm Druck, so leuchtet der ganze Dampfstrahl von der Einfallsstelle des Lichtes an. An der Stelle starker magnetischer Einwirkung tritt eine wesentliche Verstärkung der Leuchterscheinung ein. Die Stelle, wo das Licht der Linie 2536 einfiel, war dabei so weit entfernt von dem Magnetfelde, daß eine sekundäre Beeinflussung der Anregung ausgeschlossen war."

* F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **41**, 140, 1927.

** J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1928.

Es war zu vermuten, daß eine genauere Kenntnis dieses von Franck und Grotrian beobachteten Effektes unsere Vorstellung von dem Mechanismus des Zerfallsleuchtens der Hg_2-Moleküle wesentlich fördern dürfte. Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, den genannten Effekt spektroskopisch und nach der Polarisation der Fluoreszenzstrahlung hin zu untersuchen.

II. Wiederholung der Experimente von Franck und Grotrian.

Es wurde ein Quarzgefäß benutzt, das im Durchschnitt in Fig. 1 dargestellt ist; der Querschnitt des Rohres betrug 12 mm. Das Gefäß war mittels eines Schliffs (mit Quecksilberdichtung) mit den Pumpen verbunden. Einige Kubikzentimeter Hg wurden ins Gefäß in vacuo hineindestilliert. Das Quecksilber wurde mit Hilfe einer auf das Quarzrohr aufgewickelten Drahtspirale elektrisch geheizt. An der Stelle *K* wurde das Quarzrohr mittels eines Wattedochtes mit Wasser gekühlt. In dieser Weise konnte man eine kreisförmige Destillation des Quecksilbers erzeugen. Um einer Kondensation des Quecksilberdampfes auf den Quarzwänden oberhalb der verdampfenden Oberfläche des Quecksilbers vorzubeugen, wurden der rechte und der obere Teil des Gefäßes (Fig. 1) mit einer Asbesthülle umgeben und elektrisch geheizt. Der Asbestmantel besaß oberhalb der Quecksilberoberfläche eine kreisförmige Öffnung *A* zum Einlassen des anregenden Lichtes und einen engen, 15 cm langen Schlitz zur Beobachtung der Fluoreszenz.

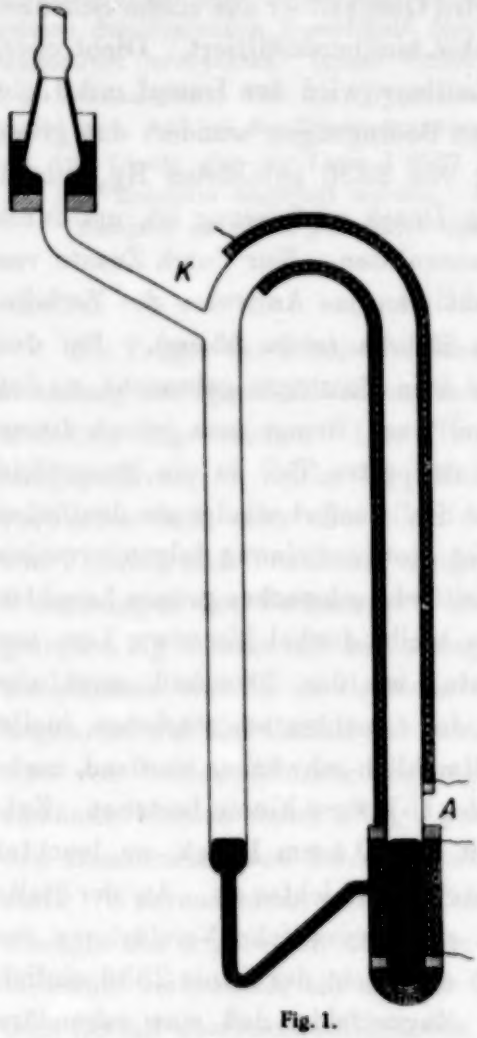


Fig. 1.

Oberhalb der Anregungsstelle, in einer Entfernung, die von 7 bis 12 cm variiert wurde, befand sich das Quarzrohr zwischen den Polen eines Elektromagnets. Es wurden zwei große Elektromagnete benutzt: einer, älterer Konstruktion, von der Firma „Maschinenfabrik Eßlingen“

gebaut, und ein anderer, das größte Modell nach Du Bois von Hartmann und Braun. Im Interferrikum, mit dem Polabstand von 17 bis 20 mm, konnte man ein annähernd homogenes Feld von der Stärke bis 20 000 Gauß erzeugen.

Als Lichtquelle zur Anregung der Fluoreszenz wurde die Gesamtstrahlung einer Quecksilberbogenlampe, sowie die Linie λ 2537 Å vom Spektrum dieser Lampe allein, benutzt. Zur letzteren Anregungsart wurde ein sehr lichtstarker Quarzmonochromator zusammengestellt.

Der zur Fluoreszenz angeregte destillierende Quecksilberdampf leuchtete auf einer langen Strecke oberhalb der Anregungsstelle. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung und die Länge der leuchtenden Dampfsäule konnten auf zweierlei Art variiert werden: Erstens durch Regulieren des Heizstromes und zweitens durch Einführen geringer Luftmengen in das Destillationsgefäß von der Seite der Pumpen. Infolge einer kräftigeren Heizung vergrößerte sich die Intensität der Fluoreszenzstrahlung auf der ganzen leuchtenden Strecke; durch die Erzeugung des kleinen Luftgegendruckes wurde die fluoreszierende Dampfsäule kürzer und leuchtete gleichzeitig intensiver.

Es wurde das sichtbare grüne Fluoreszenzleuchten während des Ein- und Ausschaltens des magnetischen Feldes beobachtet. Obwohl die dabei erreichten Feldstärken bis 20 000 Gauß betrugen, konnte man jedoch die oben erwähnten Beobachtungen von Franck und Grotrian nicht bestätigen. Während der zahlreichen Beobachtungen, bei welchen die Dichte und Geschwindigkeit des destillierenden Hg-Dampfstromes in weiten Grenzen variiert wurden, konnte man im Magnetfelde weder eine lokale Verstärkung der Fluoreszenzstrahlung noch das Wiederauftreten des schon unterhalb des Interferrikums verschwundenen Leuchtens bemerken. Ebensowenig konnten auf den photographischen Aufnahmen, welche mittels eines lichtstarken Objektivs aus Glas und eines aus Quarz gemacht wurden, irgendwelche Spuren des erwarteten Effekts nachgewiesen werden. Um eine möglichst intensive Fluoreszenz zu erzeugen und dadurch eine möglichst große absolute Verstärkung der Fluoreszenzstrahlung im Magnetfelde beobachten zu können, wurde das Quarzgefäß nach sorgfältigem Evakuieren von den Pumpen abgeschmolzen. Danach wurde das ganze Gefäß stärker geheizt, die Stelle aber, wo sich das flüssige Quecksilber befand, am stärksten. Auf solche Weise wurde die Dampfdichte viel größer und die Intensität der Fluoreszenzstrahlung erheblich gesteigert. Die Ergebnisse dieser Versuche blieben in vollständiger Übereinstimmung mit den vorherigen.

Es blieb noch eine Erklärungsmöglichkeit übrig, nämlich, daß der von Franck und Grotrian beobachtete Effekt durch die Anwesenheit kleiner Verunreinigungen im Quecksilberdampf hervorgerufen war. Zur Prüfung dieser Vermutung wurden einige Experimente ausgeführt, nachdem ins Quarzgefäß absichtlich ungereinigtes (hauptsächlich feuchtes) Quecksilber eingeführt war. Das Gefäß wurde wieder mit den Pumpen verbunden und der Heizstrom eingeschaltet. Sogleich nach dem Beginn der Destillation konnte man keine Fluoreszenz anregen, bald aber erschien ein zuerst schwaches Fluoreszenzleuchten, welches allmählich stärker wurde und schnell die gleiche Intensität erreichte, die auch der Dampf des reinsten, ins Gefäß in vacuo hineindestillierten Quecksilbers aufwies. Alle Verunreinigungen wurden durch die saugende Wirkung des Hg-Dampfstrahles entfernt. Auf gleiche Weise wurden vom Verfasser* auch die Versuche von Wood und van der Lingen erklärt, in welchen nur bei einer starken Destillation des Hg-Dampfes die Fluoreszenz angeregt werden konnte. Pringsheim und Terenin** haben neuerdings diese Selbstreinigung des Hg-Dampfes während der Destillation näher untersucht und die genannte Erklärung bestätigt. Auch bevor die Selbstreinigung zu Ende war und der destillierende Dampf wieder intensiv fluoreszieren konnte, wurde das Fluoreszenzleuchten beim Einschalten des Magnetfeldes beobachtet. Dabei konnte man ebenfalls keine lokale Intensitätsverstärkung der Fluoreszenzstrahlung beobachten. Die Möglichkeit, daß der Effekt von Franck und Grotrian durch etwaige Verunreinigungen des Hg-Dampfes verursacht war, mußte also wegfallen.

III. Eine mechanische Wirkung des Magnetfeldes auf den Hg-Dampf.

Wenn die Dichte des destillierenden Hg-Dampfstromes genügend groß und seine Geschwindigkeit genügend klein war, was durch das Regulieren des Heizens und Luftgegendruckes leicht zu erreichen war, konnte man folgende Erscheinung beobachten. In Abwesenheit des Magnetfeldes waren im nichtgekühlten Teile des Gefäßes, also auch auf den Quarzwänden, welche sich im Interferrikum befanden, keine Spuren der Kondensation des Quecksilberdampfes zu bemerken. Unmittelbar nach dem Einschalten des Feldes begann aber der Hg-Dampf an den Stellen der größten Intensität des Magnetfeldes, d. h. auf einem 2 bis 3 cm breiten

* H. Niewodniczański, C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 31, 1927.
** P. Pringsheim und A. Terenin, ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928.

Ringe, zu kondensieren. Der entstehende Niederschlag wurde anfänglich so fein, daß nur eine fast kontinuierliche homogene Schicht zu sehen war; erst nach einiger Zeit konnte man das Zusammenziehen des Quecksilbers zu größeren, leicht erkennbaren Tropfen beobachten. Nach dem Ausschalten des Feldes verschwand dieser Niederschlag in ziemlich kurzer Zeit. Dasselbe wiederholte sich bei jedesmaligem Ein- und Ausschalten des Feldes. Hierdurch ist nachgewiesen, daß die Erscheinung durch das Magnetfeld allein verursacht war.

Der feine Quecksilberniederschlag reflektierte und zerstreute die Fluoreszenzstrahlung und teilweise auch das erregende Licht so, daß ursprünglich eine Täuschung entstand, als ob der von Franck und Grotrian beschriebene Effekt vorhanden wäre. Nur durch stärkere Erwärmung der genannten Teile des Gefäßes wurde der Hg-Niederschlagsbildung nach dem Einschalten des Magnetfeldes abgeholfen.

Bei Anwendung eines stark inhomogenen Magnetfeldes wurde festgestellt, daß das kondensierende Quecksilber hauptsächlich an der Stelle der größten Feldintensität niedergeschlagen wird. Der optisch angeregte destillierende Hg-Dampf scheint sich ganz ähnlich zu verhalten wie der nicht angeregte. Weitere quantitative Versuche haben bisher noch keine sicheren Ergebnisse geliefert.

Eine qualitative Erklärung dieser Erscheinung wäre etwa folgende. Das Erwärmen der Quarzwände des Destillationsgefäßes erfolgt von innen durch den heißen Hg-Dampfstrom und von außen durch die elektrische Heizspirale. Wenn die äußere Heizung nur eben ausreicht, um das Kondensieren des Hg-Dampfes auf den Wänden des Rohres zu vermeiden, dann genügt eine ganz kleine Verminderung der Wärmezuführung von innen an einer Stelle, um dort die Kondensation des Hg-Dampfes zu ermöglichen. Der Quecksilberdampf ist diamagnetisch und wird von dem Magnetfelde weggestoßen. Es kann also nach dem Einschalten des inhomogenen Magnetfeldes in der Nähe der Stellen, wo das Feld stärker ist, eine lokale Dichteverkleinerung des destillierenden Hg-Dampfstromes stattfinden. Infolgedessen wird der innere Wärmezufluß zu den benachbarten Quarzwänden kleiner, die Wand wird hier kälter, und ein Niederschlag des kondensierenden Quecksilberdampfes beginnt sich dort zu bilden.

Auf Grund dieser Erscheinung kann an anderen Stellen des Rohres eine Vergrößerung der Dichte des Hg-Dampfes auftreten. Es ist immerhin nicht ausgeschlossen, daß durch irgend eine spezielle Art der An-

ordnung bei Franck und Grotrian die Erhöhung der Fluoreszenzintensität in einem solchen Bereich erhöhter Dichte beobachtet wurde. Uns gelang es allerdings nicht, bei verschiedenen Polschuhformen und Beheizungen des Rohres den Effekt zu beobachten.

IV. Weitere Versuche über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Hg-Dampfes.

a) Eine Schwächung der Fluoreszenz durch das Magnetfeld. Wie oben erwähnt, konnte man im starken magnetischen Felde keine lokale Intensitätsvergrößerung der Fluoreszenzstrahlung eines destillierenden Hg-Dampfstromes bemerken.

Eine von der gesuchten wesentlich verschiedene Erscheinung wurde aber gelegentlich beobachtet und dann näher untersucht. Nach dem Einschalten des Magnetfeldes wurde die Fluoreszenzstrahlung der ganzen Dampfsäule, von der Anregungsstelle bis nach den weitesten Teilen des Rohres, gleichmäßig geschwächt. Sofort nach dem Ausschalten des Feldes wurde das Leuchten wieder gleich intensiv wie vor dem Einschalten. Die Schwächung der Fluoreszenzstrahlung durch das Magnetfeld war bei der Anregung mit dem Lichte einer kalten Hg-Bogenlampe größer als im Falle einer nicht gekühlten Quecksilberlampe, welche schon eine längere Zeit gebrannt hatte.

Die Gesamtintensität der ganzen sichtbaren und ultravioletten Fluoreszenzstrahlung wurde dabei gleichmäßig vermindert. Dies wurde durch das Photometrieren der mit und ohne Magnetfeld erhaltenen Spektraaufnahmen nachgewiesen. Auf den mit einem kleinen Quarzspektrographen von Fuess aufgenommenen Spektrogrammen hatte man mittels eines Rosenbergschen Mikrophotometers die Linie λ 2537 Å und die kontinuierlichen Banden mit den Intensitätsmaxima bei λ 4850 Å und λ 3300 Å durchphotometriert. Die berechneten relativen Intensitätsverhältnisse mit und ohne Magnetfeld der beiden genannten Banden und der Linie λ 2537 Å blieben unverändert, obwohl die absolute Schwächung der Fluoreszenzstrahlung durch das Magnetfeld etwa 3- bis 5fach war, je nach der Temperatur der erregenden Hg-Bogenlampe.

Die erste zur Erklärung dieser Erscheinung versuchte Annahme war, daß die Dichte des gesamten destillierenden Hg-Dampfstromes nach dem Einschalten des Magnetfeldes verändert wird. Dies könnte vielleicht

durch die Abstoßung des diamagnetischen Hg-Dampfes aus dem Bereiche der starken Inhomogenität des magnetischen Feldes verursacht werden.

b) Eine optische Schätzung der Dichte des destillierenden Dampfes. Zur Prüfung dieser Vermutung wurde die Dichte des destillierenden Hg-Dampfes auf Grund der Intensität der Absorptionslinie λ 2537 Å geschätzt. Die Intensität dieser Absorptionslinie im Hg-Dampf ist eine eindeutige, gleichmäßig steigende Funktion der Dampfdichte. Um aus dieser Intensität über die Dichte des destillierenden Hg-Dampfstromes bestimmte Schlüsse ziehen zu können, wurden mehrere Vergleichsspektren aufgenommen, wobei unter sonst gleichen Bedingungen an Stelle des Destillationsgefäßes ins Interferrikum ein zugeschmolzenes Quarzgefäß eingeführt wurde. Dieses Gefäß wurde gleichmäßig geheizt, so daß die Dichte des in ihm enthaltenen gesättigten Dampfes überall konstant und durch seine Temperatur allein bestimmt war. Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines großen Quarzspektrographen von Hilger (neue Katalognummer E 2) aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein Funke zwischen Bleielektroden benutzt, in dessen Spektrum in der Umgebung der Wellenlänge λ 2537 Å eine breite quasikontinuierliche Bande auftritt. Die Platten mit den Absorptionsspektren wurden mit einem Mikrophotometer nach Rosenberg durchphotometriert.

Wurde das gleichmäßig geheizte Quarzgefäß mit Hg-Dampf mit unpolarisiertem Lichte durchstrahlt, so beobachtete man nach dem Einschalten des Magnetfeldes im allgemeinen eine beträchtliche Verstärkung der Absorptionslinie λ 2537 Å. Diese auffallende Erscheinung läßt sich folgendermaßen erklären. Die Linie λ 2537 Å wird im transversalen Zeemaneffekt zum Triplett, dessen Aufspaltung 3/2 der normalen Triplettaufspaltung beträgt. Bei den im Destillationsgefäß herrschenden Dampfdichten ist die Linie λ 2537 Å schon in sehr dünnen Schichten des Hg-Dampfes vollständig in ihrer vollen Breite vom kontinuierlichen Grunde des durchstrahlenden Lichtes absorbiert. Deshalb werden in der ganzen absorbierenden Dampfschicht auch die π-Zeemankomponenten, deren Intensität 1/2 der Intensität der unaufgespaltenen Linie beträgt, und jede σ-Komponente, von der Intensität 1/4 (alle Komponenten sind von unveränderter Breite), für sich die gleich intensive Absorption wie ohne Magnetfeld die unaufgespaltene Linie λ 2537 Å zeigen. Wenn also die Aufspaltung im Magnetfelde nicht kleiner als die Linienbreite ist, dann soll beim Durchstrahlen mit kontinuierlichem, unpolarisiertem Lichte die dreifache, mit senkrecht zum Felde polarisiertem die doppelte und beim parallel zum Felde polarisierten Lichte die unveränderte Intensität der

Absorptionslinie λ 2537 Å beobachtet werden. Bei schwächerem Magnetfelde, wenn die Aufspaltung kleiner, und bei größeren Dampfdichten, wenn die Linienbreite größer ist, muß die Verstärkung der Absorptionslinie im Magnetfelde kleiner sein. Diese Betrachtungen bleiben in ihren Hauptzügen auch dann richtig, wenn man die unten betrachtete Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å berücksichtigt.

Bei den berichteten Versuchen besaß die absorbierende Dampfschicht die Dicke von ungefähr 12 mm; die Feldstärken betrugen 15000 bis 20000 Gauß. Zur Ermittlung der Absorptionsspektren im linear polarisierten Lichte wurde vor dem Pb-Funken ein großer Kalkspatkristall gestellt und eins der beiden linear polarisierten Funkenbilder mit Hilfe einer Flußspatlinse durch das Absorptionsgefäß (mit den Wänden aus geschmolzenem Quarz) auf dem Spalt des Quarzspektrographen abgebildet. Im Spektralapparat selbst kann das Licht teilweise polarisiert werden; bei der Bestrahlung des Spaltes mit gleich intensivem Lichte, welches in verschieden orientierten Ebenen polarisiert ist, kann man also auch bei gleichen Belichtungszeiten verschieden intensive Spektraaufnahmen bekommen. Diese Schwierigkeit wurde dadurch beseitigt, daß schließlich nur die Intensitäten der Absorptionslinien im stets in derselben Ebene (parallel zum Felde) polarisierten Lichte verglichen wurden. Es zeigte sich tatsächlich, daß die Absorptionslinie λ 2537 Å im gesättigten magnetisierten Quecksilberdampfe bei ungefähr 100° C für das unpolarisierte Licht fast dreifach intensiver ist als für das parallel zur Feldrichtung polarisierte Licht. Mit steigender Dampfdichte nimmt beim Durchstrahlen mit kontinuierlichem, unpolarisiertem Lichte die durch das magnetische Feld hervorgerufene Verstärkung der Absorptionslinie ständig ab, um bei der Temperatur des gesättigten Hg-Dampfes 145 bis 150° C zu verschwinden. Die Dichte des destillierenden Dampfes, in welchem die oben beschriebene Verkleinerung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung im Magnetfelde beobachtet wurde, entsprach derjenigen des gesättigten Dampfes bei 100 bis 125° C (0,27 bis 0,96 mm Hg-Druck *), je nach der Heizstromstärke. Um die Dichte des destillierenden Hg-Dampfstromes mit und ohne Magnetfeld vergleichen zu können, mußte man bei Absorptionsversuchen das parallel zur Feldrichtung linear polarisierte Licht verwenden.

Die Vergleichung mehrerer Absorptionsspektren ergab, daß das Magnetfeld keine merkliche Veränderung der mittleren Dichte des destillierenden Hg-Dampfes hervorruft.

---

* Nach M. Knudsen, Ann. d. Phys. **29**, 179, 1909.

c) Die Erklärung der Intensitätsverminderung der Fluoreszenz im Magnetfelde. Die Verkleinerung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung im Magnetfelde war nicht zu bemerken, wenn die Fluoreszenz mit dem Lichte eines dichten Al-Funkens (0,6 kW) angeregt wurde. Auch das Fluoreszenzspektrum blieb dabei unverändert. Der Effekt wurde nur bei der Fluoreszenzanregung mit dem Lichte der Linie λ 2537 Å (oder mit der Gesamtstrahlung der Hg-Bogenlampe) beobachtet. Die Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren bei der Anregung mit dem Lichte des Al-Funkens mit den durch die Linie λ 2537 Å angeregten weist darauf hin, daß im fluoreszierenden Quecksilberdampfe bei diesen beiden Anregungsarten die gleichen Träger der kontinuierlichen Banden von der Wellenlänge $> \lambda$ 2537 Å vorhanden sind. Da aber diese Träger bei der Anregung mit dem Funkenlicht durch das Magnetfeld nicht merklich beeinflußt werden konnten, muß man annehmen, daß sie sicher auch bei der Anregung mit dem Lichte der Linie λ 2537 Å gegen das Magnetfeld unempfindlich sind. Der Effekt kann also nur durch magnetische Beeinflussung der Anregung des Hg-Dampfes mit dem Lichte der Linie λ 2537 Å durch das Magnetfeld in der Anregungsstelle verursacht werden. Das Magnetfeld in der Anregungsstelle betrug bei 8 bis 9 cm Entfernung von den Polschuhen in den berichteten Versuchen ungefähr 2000 Gauß *.

Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde die Anregungsstelle des Destillationsgefäßes in das Interferrikum eingeführt und die Intensität der Fluoreszenzstrahlung in Abhängigkeit von der Feldstärke untersucht. Die Erregung erfolgte durch Bestrahlung mit unpolarisiertem Lichte einer nicht gekühlten Quecksilberbogenlampe. Es zeigte sich, daß mit steigendem Magnetfelde die Intensität der sichtbaren Fluoreszenzstrahlung abwechselnd ab- und zunimmt. Mit anwachsender Feldstärke wird anfänglich die Intensität der Fluoreszenzstrahlung geringer, erreicht bei ungefähr 1200 Gauß ein Minimum, wird dann ein wenig stärker und erreicht bei ungefähr 2500 Gauß ein schwach ausgebildetes Maximum, wird später wieder schwächer, bekommt ein zweites Minimum bei ungefähr 4000 Gauß, wird weiter stärker und erreicht ein starkes Maximum bei ungefähr 5000 Gauß. Weitere Minima und Maxima bis 13000 Gauß sind schon sehr schwach ausgebildet. Die Fluoreszenzintensität ist nur bei dem zweiten Maximum (das erste ent-

* Also darf wohl auch in den Versuchen von Franck und Grotrian, entgegen der Meinung dieser Autoren, die Feldstärke in der Anregungsstelle, welche 10 cm von den Polschuhen entfernt war, nicht vernachlässigt werden.

spricht der Feldstärke 0) schwächer als im Falle feldloser Erregung, bei den nächsten Maximis dagegen ist sie beim Anregen mit dem Lichte einer kalten Hg-Bogenlampe (kurz nach deren Anzündung) größer und nur nach längeren Brennen der Anregungslampe, nachdem sie heiß geworden ist, gleich jener. Als der Strom im Elektromagnet plötzlich eingeschaltet wurde, wuchs das Magnetfeld wegen der großen Selbstinduktion ziemlich langsam und erreichte die maximale Stärke erst nach 2 bis 3 Sekunden. Während dieser Zeit wurde eine flimmerartige Vergrößerung und Verkleinerung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung beobachtet, wobei das zweite, schwache Intensitätsmaximum nicht zu unterscheiden war. Daraus ist ersichtlich, daß in den vorherigen Versuchen die mit dem Lichte einer Hg-Bogenlampe angeregte Fluoreszenz schwächer werden mußte, weil in der 8 bis 9 cm von den Polschuhen entfernten Anregungsstelle ein Magnetfeld von ungefähr 2000 Gauß vorhanden war.

Um solche periodische Beeinflussung der Fluoreszenzstrahlung des Quecksilberdampfes zu erklären, muß man die Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å berücksichtigen. Die Quecksilberlinie λ 2537 Å besitzt in der Absorption und in der Emission die gleiche Hyperfeinstruktur. Die Entdecker dieser Feinstruktur, Nagaoka und Sugiura*, haben über sechs äquidistante Komponenten mit den Abständen von ungefähr 11 mÅ berichtet. Aus den späteren Arbeiten von Wood**, Schrammen***, Ellet und MacNair**** ist bekannt, daß es nur fünf Komponenten gibt, deren Abstände von der zentralen 0-Linie nach MacNair† — 25,3, — 10,4, 0, + 11,5 und + 21,5 mÅ betragen. MacNair fand, daß im Zeemaneffekt jede dieser Hyperfeinstrukturkomponenten ein Triplett wird, und zwar mit der theoretisch für die Linie λ 2537 Å erwarteten Aufspaltung 3/2 des normalen Tripletts; außerdem bekommen noch drei von den Hyperfeinstrukturkomponenten im Magnetfelde ein oder zwei σ-Satelliten.

Die hier berichteten Beobachtungen sind in den Hauptzügen im Einklang mit den Ergebnissen von Schein††, der die Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å auf Grund der Abhängigkeit der Intensität der sekundären Resonanzstrahlung und der Absorption von der Stärke des Magnetfeldes untersuchte. Schein maß mit Hilfe einer Photozelle nur die totale Intensität der unzerlegten Resonanzstrahlung in einer im

* H. Nagaoka und Y. Sugiura, Jap. Journ. of Phys. **2**, 127 und 167, 1923.
** R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 121, 1925.
*** A. Schrammen, Ann. d. Phys. **83**, 1161, 1927.
**** A. Ellet und W. A. MacNair, Phys. Rev. **31**, 180, 1928.
† W. A. MacNair, Phys. Rev. **31**, 986, 1928.
†† M. Schein, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928.

Magnetfelde befindlichen Resonanzlampe bzw. bei den Absorptionsmessungen die Intensität des durch diese Lampe hindurchgelassenen Lichtes von der Wellenlänge λ 2537 Å (als Lichquelle diente dabei eine Hg-Resonanzlampe).

Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich unserer Variation der Bandenfluoreszenz und der von Schein gemessenen Linienresonanz als Funktion der Feldstärke.

	1. Min.	1. Max.	2. Min.	2. Max.	3. Max.	4. Max.	Konstant
Nach Verfasser	1200	2500	4000	5000	Schwach ausgebildet aber deutlich zu sehen		> 13 000
Nach Schein	1300	2500	4000	5100	8000	11 000	> 13 000

Seine Folgerungen über die Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å sind im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den Messungen anderer Forscher mit Hilfe der Lummer-Gehrckeplatten. Es besteht aber ein wichtiger Unterschied zwischen den Untersuchungen von Schein und der hier berichteten Anregung der Fluoreszenzstrahlung im magnetischen Felde. Schein untersuchte die Resonanzstrahlung und die Absorption nur in der Richtung des Feldes, es kamen also in seinen Versuchen nur die σ-Zeemankomponenten der Hyperfeinstrukturkomponenten der Linie λ 2537 Å ins Spiel. Bei den Versuchen des Verfassers dagegen konnten die π- wie auch die σ-Komponenten, welche bei der Bestrahlung mit dem unpolarisierten Lichte einer Hg-Bogenlampe angeregt wurden (die Anregung erfolgte transversal zur Feldrichtung), in weiterer Folge einen Beitrag zur Intensität der Fluoreszenzstrahlung des destillierenden Hg-Dampfstromes liefern. Trotzdem wurden in der Fluoreszenzstrahlung die Minima und Maxima der Intensität beobachtet bei denselben Feldstärken, bei welchen sie bei Schein in der Resonanzstrahlung und der Absorption auftraten.

d) Der primäre Anregungsmechanismus der Fluoreszenz. Diese Versuche beweisen, daß das Anregungsgebiet der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes von einer nicht allzu großen Dichte (Druck etwa 1 mm Hg)* mit dem Lichte einer Hg-Bogenlampe die-

* Die Fluoreszenzanregung des viel dichteren Hg-Dampfes, welcher die starke Bandenabsorption aufweist, kann, wie Wood und van der Lingen (Astrophys. Journ. **54**, 149, 1921) gezeigt haben, durch jede Linie, welche in das Gebiet der Absorptionsbanden fällt, erfolgen. Neuerdings z. B. gelang es Lord Rayleigh (Nature **122**, 242 und 725, 1928), die Fluoreszenz des sehr dichten Quecksilberdampfes (Druck mehr als 1 Atm.) mit dem Lichte von den Wellenlängen viel größer als λ 2537 Å (bis auf λ 3125 Å) anzuregen.

selbe Struktur* wie die Linie λ 2537 Å besitzt. Solche Hyperfeinstruktur können aber nur freie normale Quecksilberatome aufweisen, denn es scheint höchst unwahrscheinlich, daß die Hg-Atome, welche die vermutlich heteropolaren normalen Hg_2-Moleküle bilden, auch bei einer sehr lockeren Bindung die gleiche (bis auf 1 mÅ ungestörte) Hyperfeinstruktur der Absorptionslinie λ 2537 Å besitzen könnten wie freie normale Hg-Atome. Dies weist also darauf hin, daß bei der Fluoreszenzanregung des Quecksilberdampfes (von kleiner Dichte) mit dem Lichte einer Hg-Bogenlampe die Überführung des normalen Hg-Atoms zu dem $2\,^3P_1$-Zustand als erste Stufe anzusehen ist.

Die Emission der kontinuierlichen Fluoreszenzbanden mit den Intensitätsmaxima bei 4850 und 3300 Å ist üblich als Zerfallsleuchten der angeregten Hg_2-Moleküle gedeutet. Das Entstehen der letzten könnte auf zwei Weisen erklärt werden. Erstens könnte man annehmen, daß die angeregten Hg_2-Moleküle bei einigen Zusammenstößen der angeregten Hg-Atome im $2\,^3P_1$-Zustand und im metastabilen $2\,^3P_0$-Zustand** mit den unangeregten Hg-Atomen entstehen. Zweitens ist es wohl denkbar, daß bei den unelastischen Zusammenstößen der angeregten Hg-Atome mit den vermutlich schon im unangeregten Dampfe vorhandenen normalen Hg_2-Molekülen die Anregungsenergie auf die letzteren übertragen wird; es fände dann also eine „sensibilisierte Fluoreszenz" statt. Diese beiden Entstehungsarten der angeregten Hg_2-Moleküle scheinen vorläufig gleich möglich zu sein.

Diese Ergebnisse widersprechen den Schlüssen, welche Pieńkowski*** auf Grund seiner Messungen der Anklingungszeit der Quecksilberdampffluoreszenz bei Erregung mit der Hg-Linie λ 2537 Å gezogen hatte. Aus den erhaltenen Anklingungszeiten (2,4 bis $5{,}1 \cdot 10^{-4}$ sec) hält Pieńkowski es für unwahrscheinlich, daß binnen einer so kurzen Zeit ein Übergang vom Atom zum angeregten Molekül stattfinden kann, und versuchte, die Erregbarkeit der grünen Fluoreszenz mit der Hg-Linie λ 2537 Å durch die Absorption in der Bande λ 2540 Å zu erklären. Das Anregungsgebiet besitzt aber nach unseren Versuchen die gleiche Hyperfeinstruktur

* Mindestens soweit es auf die Lage der Hyperfeinstrukturkomponenten ankommt. Ein Unterschied in den relativen Intensitätsverhältnissen der einzelnen Komponenten kann wohl auftreten.

** Es müssen hier viele Hg-Atome im metastabilen $2\,^3P_0$-Zustand vorhanden sein, da bei den meisten Zusammenstößen der Hg-Atome im $2\,^3P_1$-Zustand mit den unangeregten Hg-Atomen die Überführung der angeregten Atome zu dem $2\,^3P_0$-Zustand stattfindet.

*** S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. **50**, 787, 1928.

wie die Hg-Linie λ 2537 Å: es kann also nicht der ganze Bereich der kontinuierlichen Absorptionsbande λ 2540 Å, der auch die Absorptionslinie λ 2537 Å einschließt, sondern lediglich die Absorptionslinie λ 2537 Å selbst sein. Nach den Ergebnissen der hier beschriebenen Versuche liegt die Behauptung nahe, daß der Anregungsprozeß der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes mit dem Lichte der Hg-Linie λ 2537 Å mit der Überführung des normalen Hg-Atoms zu dem $2\,^3P_1$-Energieniveau beginnt. Bei bedeutend größeren Dampfdichten, wenn die Bandenabsorption erscheint und stärker wird, kann wahrscheinlich neben dieser Anregungsart auch die von Pieńkowski vermutete vorkommen.

Es ist bemerkenswert, daß die Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å auch in ziemlich dichtem Hg-Dampf, wie z. B. im Destillationsgefäß bis 2 mm Hg-Druck oder in der heißen (ungekühlten) Hg-Bogenlampe, sich deutlich bemerkbar macht*.

e) Polarisationsversuche. Es wurde auch das im Magnetfelde beobachtete sichtbare Fluoreszenzleuchten des destillierenden und auch des stationären Hg-Dampfes auf Polarisation untersucht. Zur Anregung der sehr intensiven Fluoreszenz dienten nacheinander das unpolarisierte Licht einer Hg-Bogenlampe, die daraus ausgesonderte Linie λ 2537 Å und ein dichter Al-Funke. Das Fluoreszenzleuchten wurde visuell durch eine Savartsche Platte und ein Nicolsches Prisma beobachtet. Die Feldstärken betrugen bis 20000 Gauß. Man konnte aber weder mit noch ohne Magnetfeld die geringsten Spuren der Polarisation der sichtbaren Fluoreszenzstrahlung nachweisen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Tübingen von Dezember 1927 bis August 1928 ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. Gerlach, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wertvollsten Ratschläge bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aus. Auch Herrn Privatdozent Dr. W. Schütz bin ich für vielfachen nützlichen Rat zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Dem Polnischen Ministerium des Kultus und des Öffentlichen Unterrichts danke ich für die Unterstützung, welche meinen Aufenthalt in Tübingen ermöglichte.

Tübingen, Physik. Inst. d. Universität. Wilna, im April 1929.

* Wood und MacNair maßen die Hyperfeinstruktur der Linie λ 2537 Å in der Strahlung einer gekühlten Hg-Bogenlampe. Schein untersuchte diese Hyperfeinstruktur bei Benutzung von bei Zimmertemperatur gehaltenen Resonanz- und Absorptionsgefäßen, sowie der Lichtquelle (einer Hg-Resonanzlampe).

Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten.

Von S. I. Wawilow in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1929.)

Die neuen Messungen der Polarisation der Fluoreszenz in den Glycerinlösungen von Farbstoffen ergaben erstens, daß die Polarisation bei transversaler bzw. longitudinaler Beobachtung im allgemeinen verschieden ist, zweitens, daß der Polarisationsgrad sich mit der Abnahme der anregenden Wellenlänge periodisch verändert. Die beiden Effekte werden dem elementaren Lichtdruck zugeschrieben.

Die von Weigert entdeckte Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen läßt sich in ihren Hauptzügen in Anlehnung an die Theorie des zerstreuten Lichts mit Berücksichtigung der endlichen Anregungszeit der Moleküle beschreiben*. Von diesem Standpunkt wird die Polarisation in sehr verdünnten Lösungen durch die Anregungszeit τ, die Zähigkeit, die Temperatur und den Grenzwert der Polarisation p_0 bestimmt. Wenn man p_0 als eine empirische Konstante betrachtet, so ergibt die Theorie eine befriedigende quantitative Erklärung der Abhängigkeit der Polarisation von der Zähigkeit und der Temperatur**. Andererseits liegt es nahe, anzunehmen, daß p_0 nur durch die optische Anisotropie des Moleküls bestimmt wird. Dagegen sprechen aber zwei Tatsachen: erstens, p_0 ist immer kleiner als der theoretisch mögliche kleinste Wert des Polarisationsgrades 0,50, unter günstigsten Bedingungen übersteigt die Polarisation nicht etwa 0,40; zweitens, p_0 verkleinert sich sehr bedeutend mit der Abnahme der anregenden Wellenlänge λ_a, wie es von Lewschin*** gefunden und weiter von Fröhlich**** bestätigt wurde. Im Zusammenhang mit diesen Erwägungen wurde von mir† unlängst auf den elementaren Lichtdruck hingewiesen, der unter passenden Bedingungen wahrscheinlich eine wesentliche Rolle als ein depolarisierender Faktor spielen kann. In § 3 ist diese Hypothese näher behandelt, im ersten Teile dieser

* S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923; W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925; F. Perrin, C. R. **180**, 581, 1925; **182**, 219, 1926; Journ. de phys. **7**, 390, 1926.

** F. Perrin, l. c.

*** W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 278, 1924.

**** P. Fröhlich, ebenda **35**, 197, 1926.

† ZS. f. Phys. **53**, 673, 1929.

Arbeit sind die Versuche beschrieben, die durch die genannte Hypothese veranlaßt wurden*.

§ 1. **Der Unterschied der transversalen und longitudinalen Polarisation.** Die Polarisation von Farbstofflösungen bei transversaler bzw. longitudinaler Beobachtung wurde schon von Weigert und Käppler, sowie von Fröhlich verglichen, dabei war aber keine merkliche Differenz gefunden. Vom Standpunkt der in § 3 erörterten Hypothese kann ein meßbarer Unterschied nur bei Anregung durch genügend kleine Wellen entstehen. Demzufolge habe ich die transversale und longitudinale Polarisation bei Anregung durch verschiedene Wellen verglichen. Zur Anregung diente eine Hg-Quarzlampe, deren Licht durch entsprechende Lichtfilter und ein Glan hindurchgeschickt wurde. Die untersuchten, sehr verdünnten Lösungen ($\sim 10^{-5}$ g/cm^3) von Farbstoffen im Glycerin (doppelt destilliertes Präparat von Kahlbaum) befanden sich in einem planparallelen Glastrog. Zur Messung der Polarisation wurden zwei Instrumente gebraucht: erstens ein lichtstarkes Polarimeter mit Kalkspatkristall und Glanschem Prisma, und zweitens ein Savartsches Polariskop mit einem kompensierenden Plattensatz**. Die letztere Anordnung konnte nur bei genügend starken Intensitäten der untersuchten Fluoreszenz benutzt werden. Das Polarimeter dagegen war noch bei sehr schwachen Intensitäten brauchbar, hatte aber andere Nachteile: merkliche Parallaxe und eine grobe Trennungslinie der beiden Bilder. Um die etwaigen Fehler zu vermeiden, die durch Umstellung des Polarimeters aus der transversalen in die longitudinale Richtung entstehen konnten, war bei manchen Versuchen folgende Anordnung verwendet (Fig. 1). Polarimeter S steht fest, der Übergang von transversaler zu einer longitudinalen Beobachtung wird durch die Beseitigung des Prismas P_1 verwirklicht, die Blende B sichert dieselbe Lage des Fluoreszenzflecks in beiden Fällen. Die Lichtfilter L_1 und L_2 sind so ausgewählt, daß durch ihre Kombination kein anregendes Licht ins Auge durchdringen kann. Dieselbe Kombination ist in beiden Beobachtungen gebraucht.

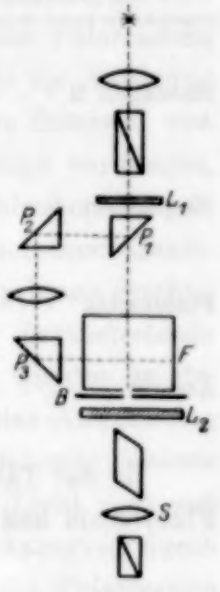


Fig. 1.

* Eine kurze vorläufige Mitteilung über diese Versuche erschien russisch: Journ. d. angewandten Phys. **6**, 133, 1929.

** Die Berechnungen der Polarisation wurden nach E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924, ausgeführt.

In der Tabelle 1 sind die mit dem Polarimeter für vier Farbstoffe bei Anregung mit verschiedenen Wellen λ_a gemessenen Polarisationsgrade zusammengestellt. Die zweite Spalte entspricht der longitudinalen Beobachtung, die dritte der transversalen, in der letzten Spalte sind die Differenzen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Farbstoff	λ_a	$\parallel$	$\perp$	Δ
Rhodamin B	540 mμ	0,40	0,39	0,01
	433	0,25	0,20	0,05
	360	0,09	— 0,03	0,12
Magdalarot	540 mμ	0,39	0,37	0,02
	433	0,26	0,21	0,05
	360	0,10	— 0,03	0,13
Fluorescein	433 mμ	0,28	0,27	0,01
	360	0,21	0,16	0,05
Äsculin	433 mμ	0,38	0,28	0,10
	360	0,45	0,37	0,08

In der Tabelle 2 finden sich die entsprechenden Resultate, die für Fluorescein und Äsculin mit dem Polariskop gemessen wurden.

Tabelle 2.

Farbstoff	λ_a	$\parallel$	$\perp$	Δ
Fluorescein	433 mμ	0,26	0,26	0,00
	360	0,18	0,14	0,04
Äsculin	433 mμ	0,35	0,27	0,08
	360	0,40	0,34	0,06

Die beiden Tabellen bestätigen erstens die schnelle Abnahme der Polarisation mit der Abnahme der anregenden Wellenlänge. In diesen Versuchen ist die Abnahme viel steiler als in den Messungen von Lewschin und Fröhlich infolge der Anwendung der monochromatischen Anregung in meinen Versuchen. Zweitens wird im Falle von Rhodamin und Magdalarot die Polarisation nach Erreichen von 0 selbst negativ, d. h. die Amplitude der horizontalen Schwingungen wird größer als die der longitudinalen. Drittens ist die transversale Polarisation von der longitudinalen im allgemeinen wesentlich verschieden. Bei Anregung mit großem λ_a sind die beiden p beinahe dieselben in Übereinstimmung

mit den früheren Beobachtungen von Weigert, Käppler und Fröhlich. Mit der Abnahme von λ_a wird aber das longitudinale p immer größer, der Unterschied liegt sicher außerhalb der Fehlergrenzen. Ein Auseinandergehen der absoluten Werte von p in der Tabelle 1 und 2 ist durch die oben erwähnten parallaktischen Fehler des Polarimeters bedingt.

Die beschriebenen Versuche wurden vielmals mit denselben Ergebnissen wiederholt.

§ 2. Eine periodische Abhängigkeit der Polarisation von der anregenden Wellenlänge. Um die Veränderung der Polarisation mit der anregenden Wellenlänge weiter zu verfolgen, wurde zur Anregung ein kleiner Quarzmonochromator von Fuess benutzt. Im Intervall von 540 bis 253 mμ wurde als Lichtquelle eine Quarz-Hg-Lampe verwendet, im Intervall von 250 bis 200 mμ eine Weulesche Kohlenbogenlampe. Die Lösungen befanden sich in einem Troge aus geschmolzenem Quarz. Mangels eines für Ultraviolett durchlässigen Polarisationsprismas geschah die Anregung direkt durch das aus dem Monochromator heraustretende Licht. Die Untersuchung des sichtbaren Teiles dieses Lichtes zeigte, daß es nicht höher als auf 10% polarisiert ist und in erster Annäherung als natürliches Licht angenommen werden darf. Wegen der sehr kleinen Dispersion des Monochromators im Sichtbaren wurde das Licht noch mit Hilfe von Lichtfiltern gereinigt. Da die Fluoreszenz bei Anregung durch den Monochromator sehr schwach war, so konnte man die Polarisation nur mit dem Polarimeter messen.

In der Tabelle 3 sind die gemessenen Polarisationsgrade für vier Farbstoffe wiedergegeben, sie sind in der Fig. 2 auch graphisch dargestellt, indem als Abszissen die Frequenzen ν aufgetragen sind. Es ist ersichtlich, daß die Polarisationskurven einen ausgesprochen periodischen Charakter haben. Die im vorigen Paragraphen behandelte Abnahme der Polarisation entspricht also nur einem Teile der Polarisationskurve. Im Falle von Äsculin steigt die Polarisation am Anfang an und fällt dann ab. Im Falle von Rhodamin und Magdalarot existiert ein Gebiet der negativen

Tabelle 3.

Farbstoff	λ_a									
	540 mμ	433	405	360	310	253	235	225	210	200
Rhodamin B	0,25	0,15	—	0,00	−0,08	0,20	—	0,27	0,28	0,20
Magdalarot .	0,26	0,17	—	0,00	−0,09	0,21	—	0,29	0,27	0,18
Äsculin . .	—	0,17	0,22	0,27	0,20	0,06	0,04	0,15	0,25	0,27
Fluorescein .	—	0,19	—	0,12	−0,03	0,17	—	0,23	0,26	0,28

Polarisation. Ob es etwas derartiges auch für Fluorescein und Äsculin gibt, konnte bis jetzt mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Die absoluten Werte der Polarisation in der Tabelle 3 sind kleiner als in den Tabellen 1 und 2, was der Anregung durch natürliches Licht entspricht. Nach einer von Lewschin und mir abgeleiteten Formel* wird im Falle eines isotropen Mediums

$$p_n = \frac{p_p}{2 - p_p},$$

wo p_n der Polarisationsgrad bei Anregung mit natürlichem, und p_p der mit linearpolarisiertem Licht ist.

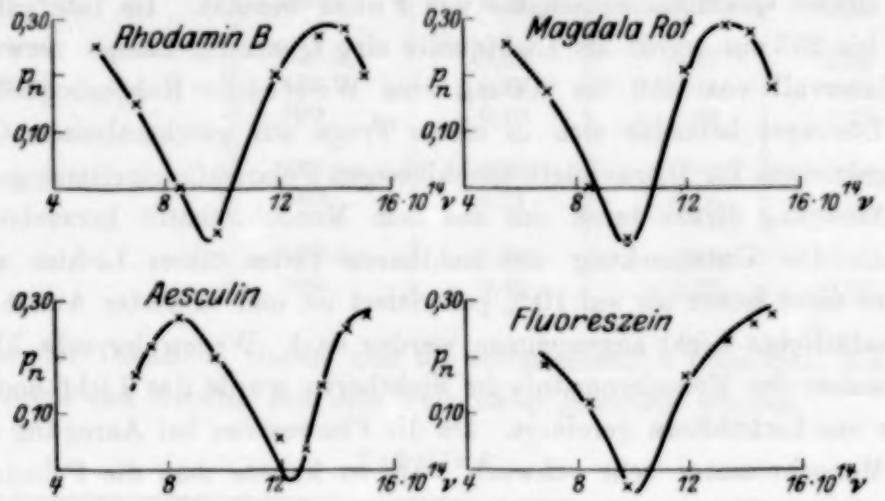


Fig. 2.

Es liegt der Verdacht nahe, daß die oben festgestellte Periodizität der Polarisation vielleicht durch die Dispersion der Drehung der Polarisationsebene im Quarzmonochromator hervorgerufen werden kann. Dagegen spricht aber die oben erwähnte kleine Polarisation des aus dem Monochromator heraustretenden sichtbaren Lichtes und außerdem die wesentliche Verschiedenheit der Polarisationskurven für verschiedene Farbstoffe.

§ 3. Diskussion. Die im § 1 festgestellte Tatsache eines Unterschieds der Polarisation in transversaler bzw. longitudinaler Richtung kann kaum auf andere Weise verstanden werden, als durch Einführung außer dem elektrischen Vektor noch einer anderen vektoriellen Größe, die dem Lichtstrahl parallel ist. Als eine solche kann nur die Bewegungsgröße betrachtet werden, die mit dem Lichtstrahl verbunden ist. Diese

* S. I. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

Überlegung führt also zu der Annahme, daß in den neuen Erscheinungen der Eingriff des elementaren Lichtdrucks in die Erscheinung tritt. Weiter ist eine Hypothese skizziert, die die beobachteten Tatsachen qualitativ zu erläutern versucht.

Um die Verhältnisse näher aufzuklären, wollen wir erstens ein verdünntes Gas betrachten, das aus den komplizierten Molekülen besteht, die keine Rotationsbewegung vollführen. Diese Moleküle seien optisch vollständig anisotrop. Wenn in einem solchen Molekül die Fluorophorgruppe exzentrisch zum Massenzentrum angeordnet ist, so wird der bei der Absorption eines Lichtquantums dem Molekül mitgeteilte Impuls h/λ eine Drehung des ganzen Moleküls hervorrufen. Wenn unser stabartiges Molekül mit dem anregenden Strahl den Winkel χ einschließt (Fig. 3), so wird das Molekül während der Anregungszeit τ um den Winkel $\frac{h}{\lambda} \cdot \tau \cdot \frac{d}{J} \sin \chi$ gedreht. Hier ist J das Trägheitsmoment und d der Abstand zwischen der Fluorophorgruppe und dem Massenzentrum. Für die weitere statistische Behandlung können wir anstatt χ die Winkel ω und θ einführen, deren Sinn aus der Figur ersichtlich ist. Dann wird der Drehungswinkel

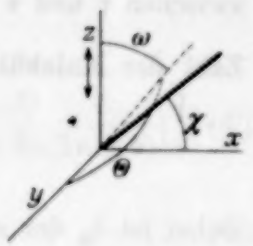


Fig. 3.

$$\frac{h}{\lambda} \tau \frac{d}{J} \cdot \sin \chi = k \sqrt{1 - \sin^2 \theta \,.\, \sin^2 \omega}, \tag{1}$$

wobei

$$k = \frac{h}{\lambda} \cdot \tau \frac{d}{J} \cdot \tag{2}$$

Durch Einstrahlung wird in unserem anisotropen Molekül das elektrische Moment $\cos \omega \,.\, \sin \theta$ angeregt, wenn die elektrischen Schwingungen sich parallel der Achse Z vollziehen und der Strahl sich parallel der Achse X fortpflanzt. Zur Berechnung der Amplitude der ausgestrahlten Energie muß berücksichtigt werden, daß während der Anregungszeit τ das Molekül sich um den Winkel (1) gedreht hat. Die Komponente X der ausgestrahlten Amplitude wird demnach

$$X = \cos \omega \sin^2 \theta \sin \left(\omega + k \sqrt{1 - \sin^2 \theta \sin^2 \omega}\right)$$

und die entsprechende Energie

$$X^2 = \cos^2 \omega \,.\, \sin^4 \theta \sin^2 \left(\omega + k \sqrt{1 - \sin^2 \theta \sin^2 \omega}\right).$$

Diese Formel ist für alle Moleküle gültig, deren Richtung am Anfang der Anregung in den gezeichneten Koordinatenquadranten fällt. Für diejenigen Moleküle, deren Achsenrichtung dem Koordinatenquadranten $(-X, Y, Z)$ entspricht, wird

$$X^2 = cos^2\omega \sin^4\theta \sin^2\left(\omega - k\sqrt{1 - \sin^2\theta \sin^2\omega}\right).$$

Zur Berechnung des Mittelwertes von X^2 muß man noch berücksichtigen, daß k nach (2) τ proportional ist, das für verschiedene Moleküle verschiedene Werte hat. Die Zahl der Moleküle, deren Anregungszeit zwischen τ und $\tau + d\tau$ liegt, wird $\frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau$. Infolgedessen wird die Zahl der Moleküle, bei welchen k zwischen k und $k + dk$ liegt, gleich

$$\frac{1}{k_0} e^{-\frac{k}{k_0}} . dk.$$

Dabei ist k_0 der mittlere Wert von k, d. h.

$$k_0 = \frac{h}{\lambda} \tau_0 \frac{d}{J}. \tag{3}$$

Bei Berücksichtigung aller dieser Umstände erhält man nach einigen einfachen Umformungen und Multiplikation mit dem Element der Elementarsphäre $\sin\theta\, d\theta\, d\omega$ für die Komponenten der ausgestrahlten Energie nach Koordinatenachsen folgende Ausdrücke:

$$\sum X^2 = 2\left[\int_0^{\pi/2} d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} dk \cdot \frac{1}{k_0} e^{-\frac{k}{k_0}} . \cos^4\omega \sin^5\theta + \int_0^{\pi/2} d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} dk \right.$$

$$\left. \cdot \frac{1}{k_0} e^{-\frac{k}{k_0}} \cos^2\omega \sin^5\theta \cos^2 k\sqrt{1 - \sin^2\theta \sin^2\omega}\,(\sin^2\omega - \cos^2\omega)\right], \tag{4}$$

$$\sum Y^2 = 2 \int_0^{\pi/2} d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} dk \cdot \frac{1}{k_0} e^{-\frac{k}{k_0}} . \cos^2\omega . \cos^2\theta . \sin^3\theta, \tag{5}$$

$$\sum Z^2 = 2\left[\int_0^{\pi/2} d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} dk \cdot \frac{1}{k_0} e^{-\frac{k}{k_0}} \cos^4\omega \sin^5\theta \right.$$

$$\left. - \int_0^{\pi/2} d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} dk \frac{1}{k_0} e^{-\frac{k}{k_0}} \cos^2\omega \sin^5\theta \cos^2 k\sqrt{1 - \sin^2\theta \sin^2\omega}\,(\sin^2\omega - \cos^2\omega)\right]. \tag{6}$$

Die Integration nach k ergibt

$$\frac{1}{k_0}\int_0^\infty e^{-\frac{k}{k_0}\cos^2 k\sqrt{1-\sin^2\omega\sin^2\theta}}\,dk = \frac{1}{2(1+4k_0^2)}\left[\frac{2+4k_0^2(1-\sin^2\omega\sin^2\theta)}{1-\frac{4k_0^2\sin^2\omega\,.\sin^2\theta}{1+4k_0^2}}\right].$$

Durch Entwicklung des Klammernausdrucks in eine Potenzreihe, Einstellung in (4) und (6) und entsprechende Integration erhält man:

$$\sum X^2 = \frac{\pi}{15}\left[3-\frac{1}{2(1+4k_0^2)}\left\{2(2+4k_0^2)\right.\right.$$
$$\left.\left.-15\sum_{n=1}^{n=\infty}\left(\frac{4k_0^2}{1+4k_0^2}\right)^n\frac{(2n-2)}{(2n+1)(2n+3)(2n+5)}\right\}\right], \quad (4')$$

$$\sum Y^2 = \frac{\pi}{15}, \quad (5')$$

$$\sum Z^2 = \frac{\pi}{15}\left[3+\frac{1}{2(1+4k_0^2)}\left\{2(2+4k_0^2)\right.\right.$$
$$\left.\left.-15\sum_{n=1}^{n=\infty}\left(\frac{4k_0^2}{1+4k_0^2}\right)^n\frac{(2n-2)}{(2n+1)(2n+3)(2n+5)}\right\}\right]. \quad (6')$$

Für den Polarisationsgrad im Falle der transversalen Beobachtung ermittelt man nach diesen Formeln:

$$p_t = \frac{\sum Z^2-\sum X^2}{\sum Z^2+\sum X^2} = \frac{1}{2(1+4k_0^2)}\left[1-\frac{15}{2}\sum_{n=1}^{n=\infty}\right], \quad (7)$$

wo durch $\sum$ die in (4') und (6') stehende Summe bezeichnet ist.

Für den Polarisationsgrad bei longitudinaler Beobachtung erhält man in ähnlicher Weise:

$$p_l = \frac{\sum Z^2-\sum Y^2}{\sum Z^2+\sum Y^2}$$
$$= \frac{1}{2(1+4k_0^2)}\,\frac{\left[4(2+4k_0^2)-2\,.\,15\sum_{n=1}^{n=\infty}\right]}{4+\frac{1}{(1+4k_0^2)}\left[2(2+4k_0^2)-15\sum_{n=1}^{n=\infty}\right]}. \quad (8)$$

Die Summe $\sum$ ist klein im Vergleich mit den anderen in die quadratischen Klammern eingehenden Gliedern, so daß angenähert:

$$p_l \sim \frac{1}{2\,(1 + 4\,k_0^2)}, \tag{7'}$$

$$p_e = \frac{1}{2}\,\frac{(1 + 2\,k_0^2)}{(1 + 3\,k_0^2)}. \tag{8'}$$

In der Fig. 4 sind p_l und p_e in Abhängigkeit von k_0 dargestellt. In unserem ideellen Falle sind p_l und p_e sehr verschieden, bei $k_0 = 0$ fallen sie zusammen und sind gleich 0,50, bei $k_0 = \infty$ wird $p_l = 0$ und $p_e = \frac{1}{3}$. Im behandelten Falle wird durch den Lichtdruck die Depolarisation bewirkt, p_l und p_e werden verschieden und der Grenzwert der Polarisation p_0 kann praktisch nie erreicht werden. Das nähere Analogon des untersuchten Falles kann man nur in der Polarisation der Fluoreszenz der komplizierten Gase suchen, wenn man außerdem die Abwesenheit der Wärmerotation postuliert. Die in § 1 und 2 beschriebenen Versuche betreffen aber die zähen Flüssigkeiten. Ist die Erscheinung der geschilderten Art in zähen Flüssigkeiten überhaupt möglich? Jede Drehung des ganzen Moleküls wird im zähen Lösungsmittel sofort gehemmt. Eine solche Drehung kann aber vermutlicherweise im Innern eines komplizierten Moleküls stattfinden. Schon die Tatsache der Fluoreszenz in Flüssigkeiten macht diese Annahme wahrscheinlich. Ein freies Molekül oder eine Fluorophorgruppe würde während der Anregungszeit zahllose Stöße seitens der Moleküle des Lösungsmittels erleiden und die Fluoreszenz würde vollkommen ausgelöscht, wie es in der Mehrheit von Farbstoffen wirklich der Fall ist. Die Tatsache der Fluoreszenz von seltenen Erden in Lösungen kann nur mit Hilfe der inneren Anordnung der entsprechenden Elektronen erklärt werden. Die Schutzhülle für eine Fluorophorgruppe kann durch andere Atome des Moleküls oder als eine Solvatenhülle geschaffen werden. Zur Anwendung unserer Vorstellung im Falle der Fluoreszenz von Flüssigkeiten nehmen wir also an, daß der betreffende Oszillator im Innern einer Schutzhülle im stabilen Gleichgewicht verharrt und gegen die äußeren Molekularstöße praktisch unempfindlich ist. Durch den bei der Absorption eines Lichtquantums mitgeteilten Impuls wird die „Achse" des

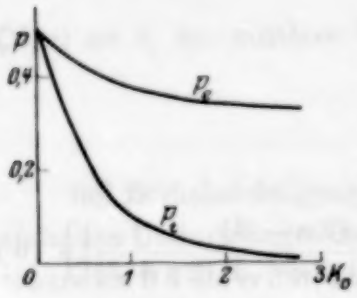


Fig. 4.

Oszillators in eine drehende konische Bewegung versetzt. Die Abweichung von der ausgezeichneten Ebene wird durch das Kraftfeld im Innern des Moleküls bewirkt. Die Öffnung des Präzessionskegels kann natürlich eine bestimmte Grenze nicht übersteigen, die durch die „Wände" der Schutzhülle bestimmt werden muß. Solche begrenzte Präzessionsbewegung stimmt gut mit den beobachteten Tatsachen. Sie erklärt erstens den periodischen Charakter der Polarisationskurve, und zweitens wird durch die konische Bewegung die Differenz der transversalen und longitudinalen Polarisation wesentlich ausgeglichen.

Die oben ermittelten Formeln für p_t können zu der hypothetischen Präzessionsbewegung nur in ersten Stadien, also bei kleinen k_0, zur Schätzung der Größenordnung des Effekts angewandt werden. Wir nehmen z. B. für Rhodamin B aus der Tabelle 1 für $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$:

$$p_t = 0{,}39.$$

Nach (8') und (3) wird

$$2 + 8k_0^2 = \frac{1}{0{,}39}$$

oder

$$h\tau_0 \frac{d}{J} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}.$$

Durch Einsetzen von $h = 6{,}54 \cdot 10^{-27}$ für $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$* erhält man

$$\frac{d}{J} = 1{,}1 \cdot 10^{30}.$$

Wenn d, der Abstand zwischen dem Massenzentrum und der Fluorophorgruppe, von der Größenordnung 10^{-8} ist, wird

$$J \sim 10^{-38},$$

also von der richtigen Größenordnung für einen Teil des schweren Farbstoffmoleküls.

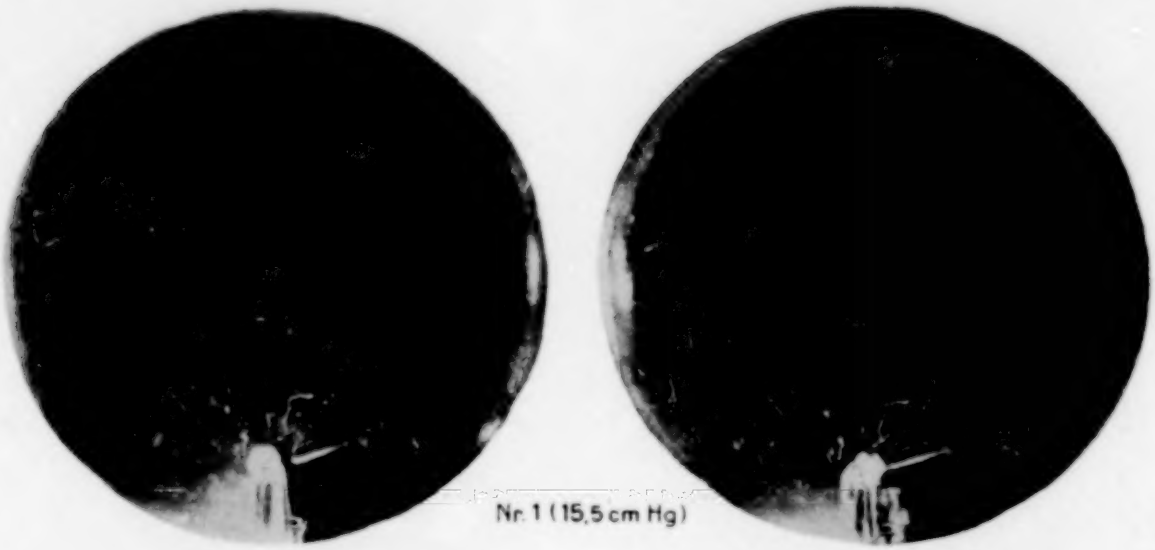
Vom Standpunkt unserer Annahme über die Präzessionsbewegung des Oszillators im Innern des Moleküls entspricht der Umkehrungspunkt der Polarisationskurve dem Erreichen zur Zeit τ_0 der größten möglichen Abweichung von der Gleichgewichtslage. Diese maximale Elongation, die angenähert $\frac{h}{\lambda_0}\tau_0 \frac{d^2}{J}$ gleichgesetzt werden kann, muß von der Größen-

* S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **53**, 671, 1929.

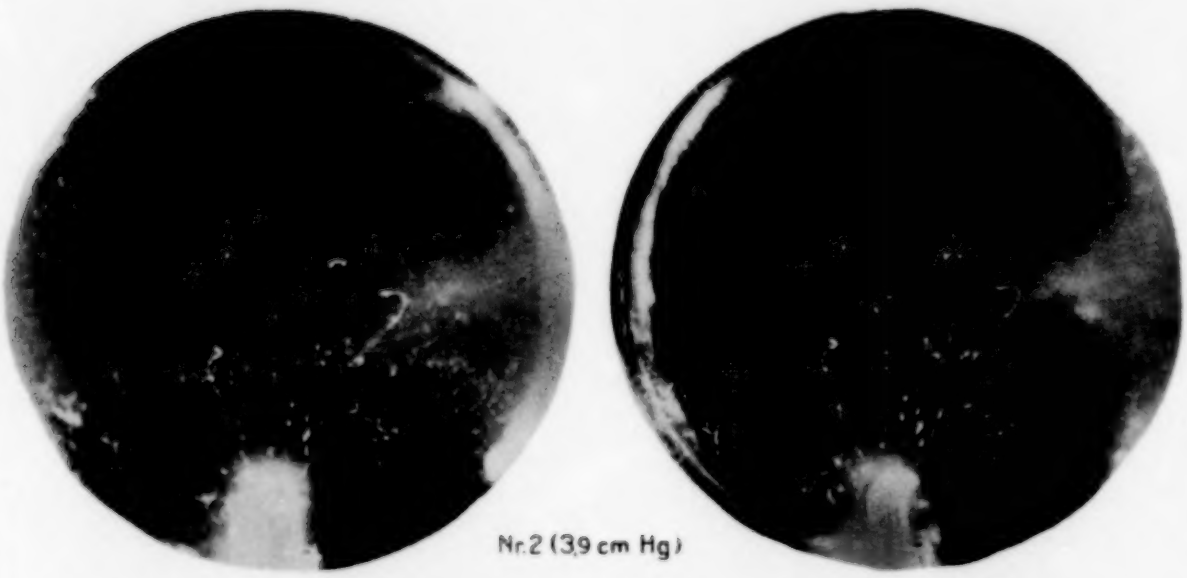
ordnung der Moleküldimensionen werden. Indem man für Rhodamin die schon benutzten Werte einsetzt und für λ_0 nach der Fig. 2 300 mμ annimmt, erhält man für die maximale Elongation $4 . 10^{-8}$, also wieder die richtige Größenordnung.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, für liebenswürdiges Entgegenkommen während der Ausführung dieser Arbeit besten Dank aussprechen.

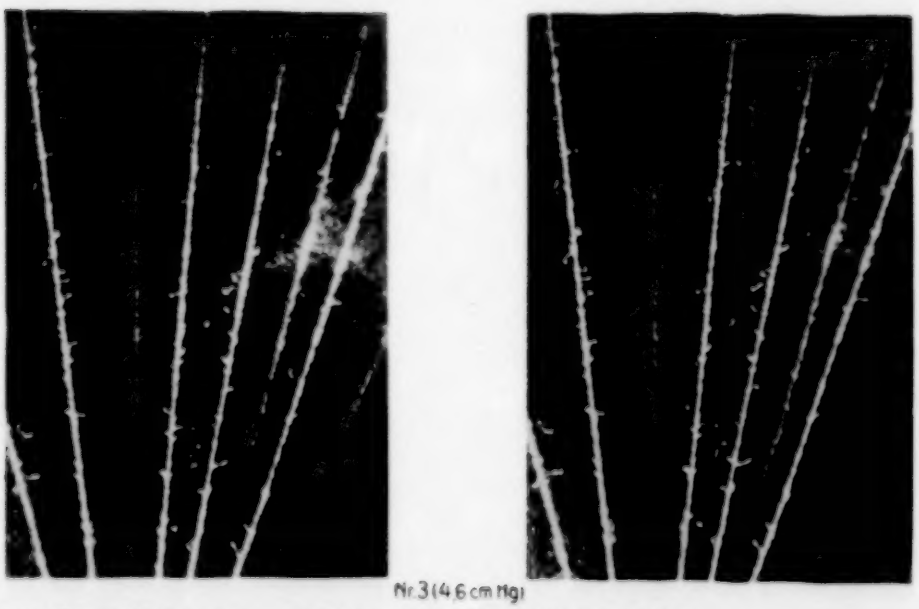
Moskau, Institut für Physik und Biophysik.



Nr. 1 (15,5 cm Hg)



Nr. 2 (3,9 cm Hg)



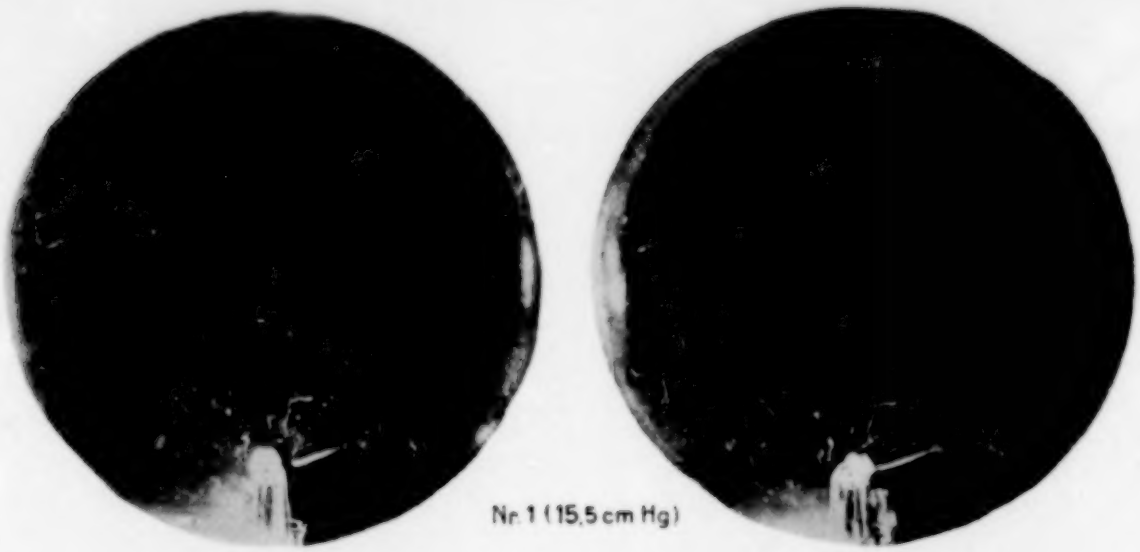
Nr. 3 (4,6 cm Hg)

Petrová, Eine Wilsonapparatur für beliebige Unterdrucke

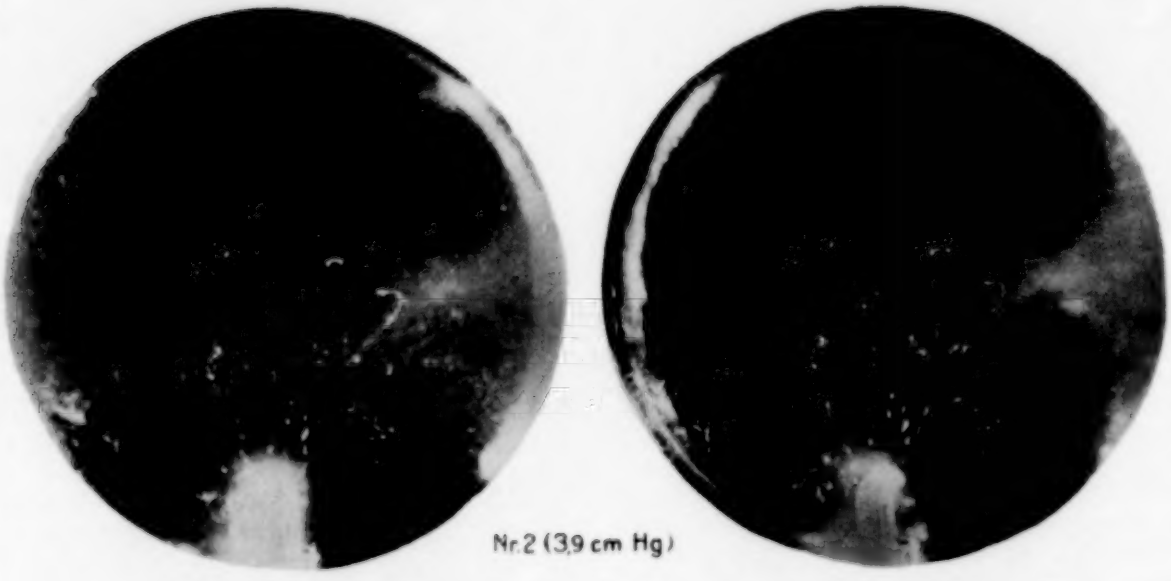
ordnung der Moleküldimensionen werden. Indem man für Rhodamin die schon benutzten Werte einsetzt und für λ_0 nach der Fig. 2 300 mμ annimmt, erhält man für die maximale Elongation $4 . 10^{-8}$, also wieder die richtige Größenordnung.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Dr. P. P. Lasareff, für liebenswürdiges Entgegenkommen während der Ausführung dieser Arbeit besten Dank aussprechen.

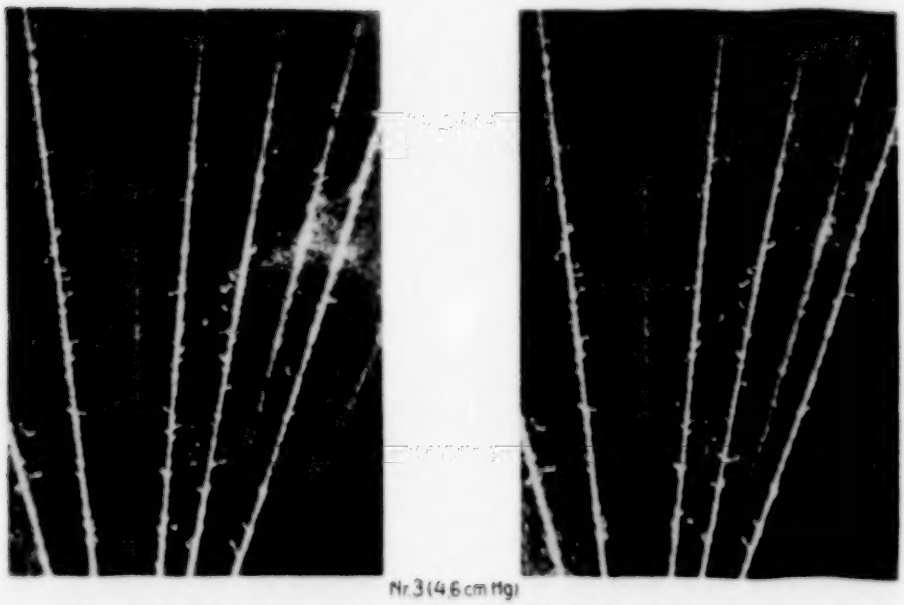
Moskau, Institut für Physik und Biophysik.



Nr. 1 (15,5 cm Hg)



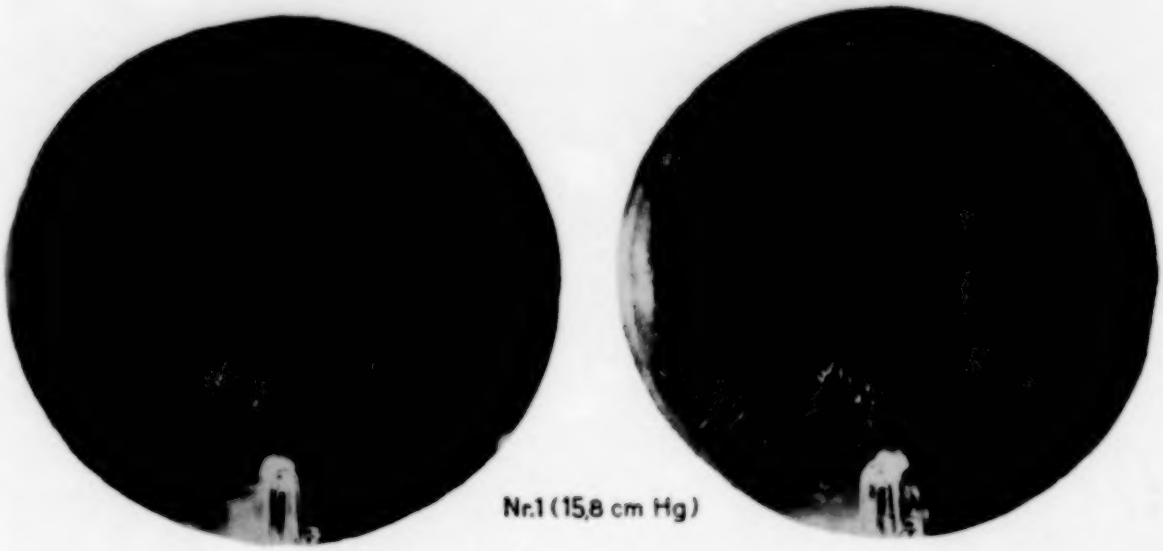
Nr. 2 (3,9 cm Hg)



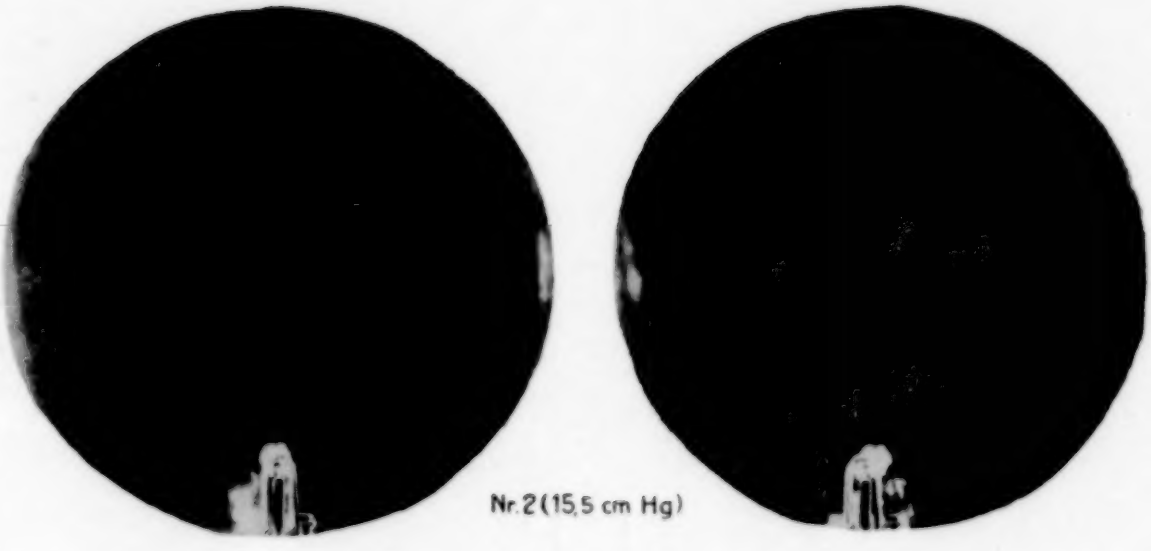
Nr. 3 (4,6 cm Hg)

Petrová, Eine Wilsonapparatur für beliebige Unterdrucke

Verlag von Julius Springer in Berlin.



Nr. 1 (15,8 cm Hg)



Nr. 2 (15,5 cm Hg)

Petrová, Über die Reichweiten der β-Strahlen von RaD nach der Wilsonmethode

Verlag von Julius Springer in Berlin.

III.
an

Die
Kali
einfa
such
mit
Spie
340
nehm
wird

auf
All
aufv
einh
elek
ist a
Das
20 a
einh
des
K N
zusa

reits
licht
Wass
Selek
m a n
elekt

Ersc
*
z

Versuche zur Klärung der selektiven äußeren lichtelektrischen Wirkung*.

III. Untersuchungen über den selektiven lichtelektrischen Effekt an dünnen, auf einem Platinspiegel adsorbierten Kaliumhäuten.

Von **Rud. Suhrmann** und **H. Theissing.**

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1929.)

Die lichtelektrischen Eigenschaften dünner, auf einem Platinspiegel adsorbierter Kaliumhäute werden unter Variation der Schichtdicke mit spektral zerlegtem, schräg einfallendem, linear polarisiertem Licht in den beiden Hauptvektorstellungen untersucht. Eine monoatomare Kaliumschicht ergibt eine normale Empfindlichkeitskurve mit normalem Vektorverhältnis. Befinden sich etwas mehr Kaliumatome auf dem Spiegel als einer monoatomaren Schicht entspricht, so erhält man bei etwa 340 mμ ein hohes spektrales Maximum mit stark selektivem Verhältnis. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sicht das Maximum nach längeren Wellen und wird wesentlich niedriger. Die Selektivität bleibt, solange die Schicht hauchdünn ist, erhalten.

Einleitung.

Vor einigen Jahren beobachtete H. E. Ives**, daß unsichtbar dünne, auf gewissen Metallspiegeln (insbesondere Platinspiegeln) adsorbierte Alkalimetallhäute den selektiven lichtelektrischen Effekt aufweisen, d. h. daß die Elektronenausbeute, bezogen auf die Lichtintensitätseinheit (Coul/cal), bei schräg einfallendem polarisiertem Lichte für den elektrischen Lichtvektor parallel zur Einfallsebene ($\mathfrak{E}\parallel$) wesentlich größer ist als für den elektrischen Lichtvektor senkrecht zur Einfallsebene ($\mathfrak{E}\perp$). Das Verhältnis der Ströme für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$ wies dabei Werte von 10 bis 20 auf, betrug also ein Vielfaches des aus den optischen Konstanten der einheitlichen Metalle berechenbaren Grenzwertes. Eine Beschränkung des Vektoreinflusses auf ein bestimmtes Spektralgebiet, das wie bei der KNa-Legierung mit einem spektralen Maximum der Ausbeute zusammenfällt***, war nicht festzustellen. Die Elektronenausbeute stieg

* Die im folgenden mitgeteilten Versuche bilden die dritte einer Reihe bereits durchgeführter und noch geplanter Untersuchungen über die selektive äußere lichtelektrische Wirkung. Als erste Mitteilung wird bezeichnet: R. Suhrmann, Wasserstoffionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums, Phys. ZS. **29**, 811, 1928; als zweite Mitteilung: R. Suhrmann und H. Theissing, Über den Einfluß des Wasserstoffs auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928.

** Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924. Siehe auch B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 97ff. Berlin 1928.

*** R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 215, 1910.

vielmehr von langen zu kurzen Wellen bis etwa 380 mμ dauernd an, ohne bei einer bestimmten Wellenlänge ein Maximum zu durchlaufen. Allerdings ließen einige Kurven ein Maximum im langwelligen Ultraviolett, in dem nicht gemessen wurde, vermuten.

Die Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit der Schichtdicke ging wie folgt vor sich. War die auf dem Metallspiegel befindliche Alkalimetallschicht erst im Entstehen begriffen, so war das Verhältnis der lichtelektrischen Ströme für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$ noch klein, also etwa 2 bis 3. Die langwellige Grenze der Empfindlichkeit lag im Violett. Mit wachsender Schichtdicke rückte sie vor bis ins Ultrarot, ohne daß das Verhältnis der Ströme den normalen Wert überschritt. Mit weiterer Vergrößerung der Schichtdicke verminderte sich die Emission für $\mathfrak{E}\perp$ über den ganzen beobachteten Wellenlängenbereich, während sie für $\mathfrak{E}\parallel$ nur an der langwelligen Grenze abnahm und nach kürzeren Wellen zu fast gleich blieb. Insgesamt rückte also die langwellige Grenze zurück. Das Verhältnis der Ströme für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$ wurde demnach mit wachsender Schichtdicke immer größer und erreichte schließlich die oben genannten hohen Werte, ohne daß innerhalb des beobachteten Spektralbereichs (bis 380 mμ) ein spektrales Maximum auftrat. Die Empfindlichkeitskurven der auf dem Metallspiegel befindlichen, mit dem Auge nicht wahrnehmbaren Alkalimetallschichten stiegen also bei ganz geringer und bei größerer Dicke in gleicher Weise wie die bei anderen Metallen beobachteten spektralen Empfindlichkeitskurven normal an.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es, an Kaliumhäuten auf einem Platinspiegel festzustellen,

1. ob die Selektivität mit einem spektralen selektiven Maximum gekoppelt ist,

2. an welcher Stelle sich ein etwa auftretendes selektives Maximum befindet,

3. welchen Verlauf die in den verschiedenen Stadien auftretenden Empfindlichkeitskurven im Ultraviolett aufweisen.

Aus den beobachteten lichtelektrischen Eigenschaften der Kaliumhäute werden die Bedingungen für das Auftreten der Selektivität an dünnen auf Metallspiegeln adsorbierten Kaliumschichten abgeleitet.

Versuchsanordnung.

Die für die Versuche benutzte lichtelektrische Zelle ist in Fig. 1 abgebildet. Sie besteht aus einer innen versilberten Glaskugel von 6 cm Durchmesser, an die ein langer Lichttubus mit amorpher

Quarzplatte angesetzt ist. Ihm gegenüber ist eine spiegelnde Platinplatte von $18 \times 40\,mm^2$ Fläche und 0,3 mm Dicke angebracht, die unter Vermittlung eines beiderseitig konisch geschliffenen Quarzrohres mit der Kathodenzuführung in Verbindung steht. Der Platinspiegel bildet mit der Achse des Lichttubus einen Winkel von etwa 60 bis 70°. Von oben wird ein hinter dem Platinspiegel befindlicher Wolframdraht durch einen Schliff mit zwei Einschmelzungen gehalten; er dient zum Ausheizen der Platinplatte durch Elektronenbombardement. Dem Spiegel gegenüber ist an die Zelle ein kurzes Rohr angesetzt, das in eine Kugel übergeht; letztere steht durch eine Kapillare in Verbindung mit einer Destillationsvorlage, aus der sehr kleine Mengen Kalium in die Kugel und von dort auf den Spiegel gebracht werden können.

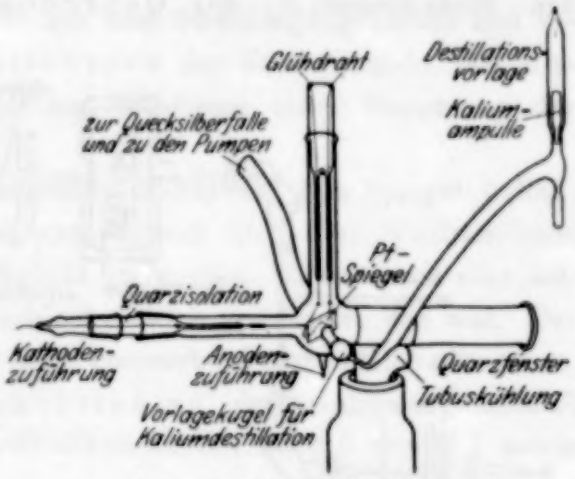


Fig. 1. Lichtelektrische Zelle.

Auf der gegenüberliegenden Seite der Zelle ist ein weites Pumprohr angeschmolzen, das über eine durch flüssige Luft gekühlte Quecksilberfalle mit den Pumpen und dem McLeod in Verbindung steht. Die an der Zelle vorhandenen langen Schliffe sind nur an ihrem oberen, dem Zelleninnern abgewandten Teile mit Wachskolophoniumgemisch eingekittet, das sich bei diesen Versuchen wiederum als weitgehend störungsfrei erwiesen hat.

Um den Lichttubus ist dicht an der Zellenkugel ein Kupferblech fest angelegt, das während der Versuche in flüssige Luft taucht und dazu dient, den Kaliumdampfdruck in der Zelle möglichst niedrig zu halten.

Der innere Silberbelag der Zelle wird als Anode verwendet.

Die optische Anordnung mußte monochromatisches linear polarisiertes Licht in beiden Schwingungsrichtungen liefern, dessen Intensität gemessen werden konnte. Da uns ein Rochonprisma nicht zur Verfügung stand, benutzten wir ein Nicolsches Prisma, das bis $\lambda = 300\,m\mu$ durchließ. Um trotzdem einen Überblick über die lichtelektrischen Eigenschaften der Schichten unterhalb von 300 mμ zu erhalten, wurde der Nicol so angeordnet, daß er aus dem Strahlengang herausgenommen werden konnte.

Die Vorrichtung zur Bestimmung der Lichtintensität mußte so beschaffen sein, daß man mit ihr linear polarisiertes Licht geringer Intensität messen konnte; eine Thermosäule kam daher nicht in Betracht. Als geeignet erwies sich eine lichtelektrische Zelle, deren lichtempfindliche Schicht aus Platinmohr bestand, auf dem eine „monoatomare" Alkalimetallschicht niedergeschlagen war. Eine solche Zelle besitzt für beide Lichtvektoren die gleiche Empfindlichkeit und weist eine normal ansteigende Empfindlichkeitskurve auf*. Die Vergleichszelle wurde mit Thermosäule und Paschengalvanometer ausgeeicht.

Die gesamte Anordnung ist in Fig. II abgebildet. Das Licht der Quarzquecksilberlampe *L* wird durch einen Quarzkondensor auf den Eintrittsspalt S_1 des Quarzdoppelmonochromators kon-

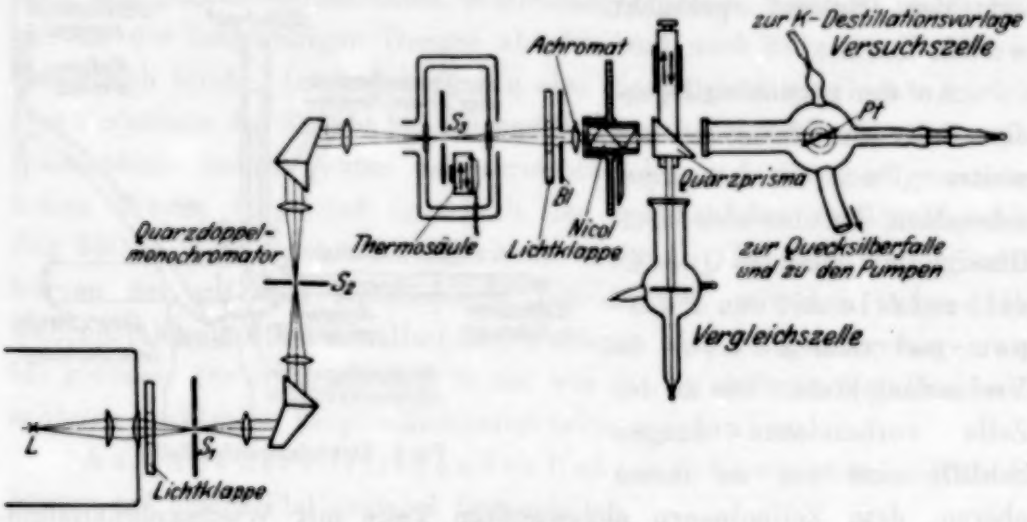


Fig. II. Versuchsanordnung.

zentriert. Nach zweimaliger Zerlegung gelangt es durch den Austrittsspalt S_3 und kann nun entweder auf eine vorgeschobene Thermosäule fallen, oder es passiert eine Lichtklappe, eine Blende *Bl* und einen Nicol. Hierauf wird es durch ein rechtwinkliges Quarzprisma in die oben genannte zur Lichtintensitätsmessung benutzte Vergleichszelle reflektiert oder es tritt, wenn das Quarzprisma zur Seite geschoben ist, in die Untersuchungszelle ein und fällt hier auf den Platinspiegel *Pt*.

Für die elektrischen Messungen wurde ein Lutz-Edelmannsches Einfadenelektrometer benutzt; ihm parallel konnte ein Kondensator von etwa 600 cm und ein Eichkondensator von 43,8 cm geschaltet werden.

* Vgl. R. Suhrmann und H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 459, 1928; ferner R. Suhrmann und W. Kollath, Strahlentherapie **27**, 574, 1928.

Ausführung der Messungen.

Nachdem die Kaliumampulle (vgl. Fig. I) in die Destillationsvorlage eingebracht war*, wurde die Zelle durch Erhitzen mit dem Bunsenbrenner und der Platinspiegel durch Elektronenbombardement im Hochvakuum möglichst weitgehend von Gasen befreit. Darauf destillierten wir eine Spur Kalium in die Vorlagekugel der Zelle und von da auf den Platinspiegel.

Nunmehr stellten wir die beiden Extremlagen des Nicols fest und nahmen die Empfindlichkeitskurven in beiden Vektorstellungen des Nicols, also für $\mathfrak{E} \parallel$ und $\mathfrak{E} \perp$ bis 302 mμ auf, wobei die Lichtintensität mit der Vergleichszelle bestimmt wurde.

Dann nahmen wir den Nicol aus dem Strahlengang heraus und bestimmten die Empfindlichkeitskurve der Kaliumschicht mit unpolarisiertem Lichte bis 240 mμ, wiederum unter Benutzung der Vergleichszelle.

Schließlich dampften wir schrittweise das auf dem Spiegel befindliche Kalium durch Elektronenbombardement ab. Der Wolframdraht brauchte hierfür nur schwach geglüht zu werden, da er durch eine aufdestillierte monoatomare Kaliumschicht äußerst aktiv geworden war. Der Mc Leod zeigte währenddem auch bei abgesperrten Pumpen Klebvakuum an.

In den einzelnen Zwischenstadien der Kaliumschichtdicke nahmen wir jedesmal die Empfindlichkeitskurven für $\mathfrak{E} \parallel$ und $\mathfrak{E} \perp$ sowie für unpolarisiertes Licht auf.

Aufdestillieren und Wiederabdampfen wurden mehrfach wiederholt und jedesmal die gleichen Kurventypen erhalten.

Nach Beendigung aller Versuche nahmen wir die Empfindlichkeitskurve der Vergleichszelle mit Thermosäule und Panzergalvanometer in einer Nachtmessung auf. Die bereits zwei Jahre alte Vergleichszelle hatte sich während einer genügend langen Zeit als konstant erwiesen, so daß eine Änderung ihrer Empfindlichkeit während der Messungen nicht zu erwarten war.

Messungsergebnisse.

Bevor wir die einzelnen Messungsergebnisse besprechen, möchten wir kurz darauf hinweisen, daß in den Fällen der Selektivität die dem senkrechten Vektor $\mathfrak{E} \perp$ zuzuordnenden Kurven stets ein wenig deformiert erhalten wurden, weil sich das Vorhandensein einer kleinen parallelen

* Vgl. unsere oben zitierte Arbeit S. 456.

Komponente nicht vermeiden ließ. Das von dem Platinspiegel reflektierte Licht fiel zwar zum großen Teile in das als Lichtfalle wirkende Ansatzrohr, das zum Eindestillieren des Kaliums diente und unversilbert war; ein Teil des Lichtes dürfte jedoch von der Versilberung reflektiert und mit einer parallelen Komponente wieder auf den Platinspiegel aufgetroffen sein.

Ferner ist auch anzunehmen, daß die aufdestillierten Kaliumschichten nicht immer vollkommen gleichmäßig ausfielen und dadurch eine kleine parallele Komponente zur Wirkung kam. Da die parallele Komponente bei Selektivität eine wesentlich höhere Elektronenemission hervorruft, die additiv zu der der senkrechten Komponente hinzutritt, so besitzt im Falle der spektralen Selektivität auch die zu $\mathfrak{E}\perp$ gehörende Kurve einen kleinen Buckel. Die vor allem charakteristische Kurve für

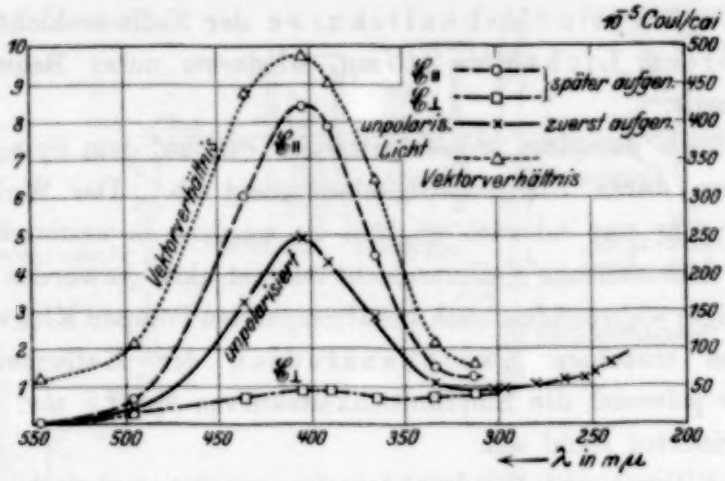


Fig. 1. Spektrale Empfindlichkeit einer relativ dicken Kaliumschicht (als matter Hauch zu erkennen); achtfacher Maßstab!

$\mathfrak{E}\parallel$ und natürlich auch die für unpolarisiertes Licht erhaltene Kurve werden hierdurch nicht berührt. Indessen wird die Kurve der Vektorverhältnisse durch die Deformierung der Kurve für $\mathfrak{E}\perp$ etwas in Mitleidenschaft gezogen.

1. Selektivität des einen Lichtvektors und spektrales Maximum. In Fig. 1 sind die Empfindlichkeitskurven (in Coul/cal) eingetragen, welche an einer Kaliumschicht erhalten wurden, die eben als matter Hauch auf dem Platinspiegel zu erkennen war. Als Ordinate ist die Elektronenausbeute, bezogen auf die Intensität des auffallenden Lichtes, in 10^{-5} Coul/cal, als Abszisse die Wellenlänge eingetragen. Man sieht, daß die Kurve für $\mathfrak{E}\parallel$ und die mit unpolarisiertem Lichte erhaltene Empfindlichkeitskurve ein kräftiges Maximum bei etwa 400 mμ aufweist.

Tabelle 1. Relativ dicke Kaliumschicht (als matter Hauch auf dem Spiegel zu erkennen).

Wellenlänge λ	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal für:			
mμ	$\mathfrak{E}\parallel$	$\mathfrak{E}\perp$	Vektorverhältnis	unpolarisiertes Licht
546,1	2,89	2,46	1,17	1,45
496,0	33,03	15,57	2,12	20,8
435,8	302,5	34,5	8,76	159,0
404,7	420,5	43,2	9,73	245,2
390,7	394,0	43,6	9,04	214,0
365,5	223,0	34,6	6,45	142,0
334,1	72,5	34,6	2,09	51,3
313,2	62,5	39,9	1,56	43,2
302,2	—	—	—	47,1
296,7	—	—	—	47,3
280,3	—	—	—	52,3
265,5	—	—	—	58,6
254,0	—	—	—	62,0
248,2	—	—	—	68,8
239,9	—	—	—	80,3

Bildet man aus den Tabelle 1* entnommenen zugehörigen Werten die Verhältnisse der Elektronenemission für parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht, so erkennt man, daß das Maximum der Vektorverhältnisse mit dem Maximum der beiden Empfindlichkeitskurven zusammenfällt. Das höchste Vektorverhältnis ist 10, also ein Vielfaches des aus den optischen Konstanten zu erwartenden Wertes. In Fig. 1 sind die Vektorverhältnisse eingetragen.

Auch bei einer hauchdünnen, auf einem Platinspiegel adsorbierten Kaliumschicht ist also wie bei der flüssigen K-Na-Legierung die Polarisationsselektivität mit der spektralen Selektivität gekoppelt.

2. Abhängigkeit der Lage und Höhe des Maximums von der Schichtdicke. Fig. 2 und Tabelle 2 enthalten die Empfindlichkeitskurven, die an einer der frisch aufdestillierten, vollkommen unsichtbaren Kaliumschichten gemessen wurden. Hier liegt das Maximum ziemlich weit im Ultraviolett, bei etwa 344 mμ, und ist dreizehnmal so hoch als das der dickeren Schicht, deren Kurven in achtfachem Maßstab in Fig. 1 eingetragen sind. Eine solche Kurve hätte bei den Versuchen von Ives einen vollkommen normalen Verlauf (ohne spektrales Maximum) vorgetäuscht.

* Die links des kräftigen Trennungsstriches stehenden Kolonnen sind stets zuerst, die rechts stehenden danach gemessen worden.

Die beträchtlich höhere Ausbeute bei den unsichtbar dünnen Schichten wird besonders deutlich, wenn man die Werte der Tabelle 2

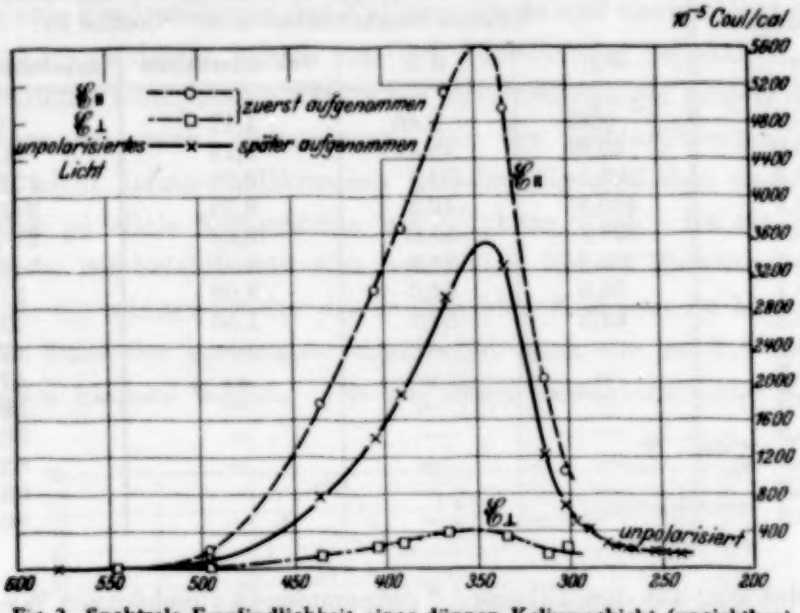


Fig. 2. Spektrale Empfindlichkeit einer dünnen Kaliumschicht (unsichtbar).

mit denen von Tabelle 1 vergleicht. Die dünnen Schichten emittieren im Maximum etwa zehnmal soviel als die dickeren, und diese wieder zehnmal soviel als die Oberfläche kompakten Kaliums*. Das Vektorverhältnis

Tabelle 2. Dünne Kaliumschicht (unsichtbar).

Wellenlänge λ mμ	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal für:		
	$\mathfrak{E}\parallel$	$\mathfrak{E}\perp$	unpolarisiertes Licht
577,9	—	—	0,168
546,1	1,94	0,683	1,20
496,0	204,0	20,5	95,9
435,8	1768,0	141,7	773,0
404,7	2995,0	239,5	1601,0
390,7	3640,0	284,0	1860,0
365,5	5120,0	383,5	2920,0
334,1	4940,0	343,0	3250,0
313,2	2039,0	152,5	1219,0
302,2	1046,0	236,0	673,0
296,7	—	—	500,0
289,3	—	—	420,0
280,3	—	—	265,0
276,0	—	—	224,0
269,9	—	—	208,0
265,5	—	—	202,0
254,0	—	—	180,0
248,2	—	—	167,0
239,9	—	—	155,0

* Vgl. Tabelle 1, Kurve 1 in unserer oben zitierten Arbeit.

beträgt etwa 14; es wäre noch höher, wenn die Punkte der Kurve für $\mathfrak{E}\perp$ nicht wegen der oben erwähnten Umstände in der Gegend des Maximums etwas zu hoch liegen würden.

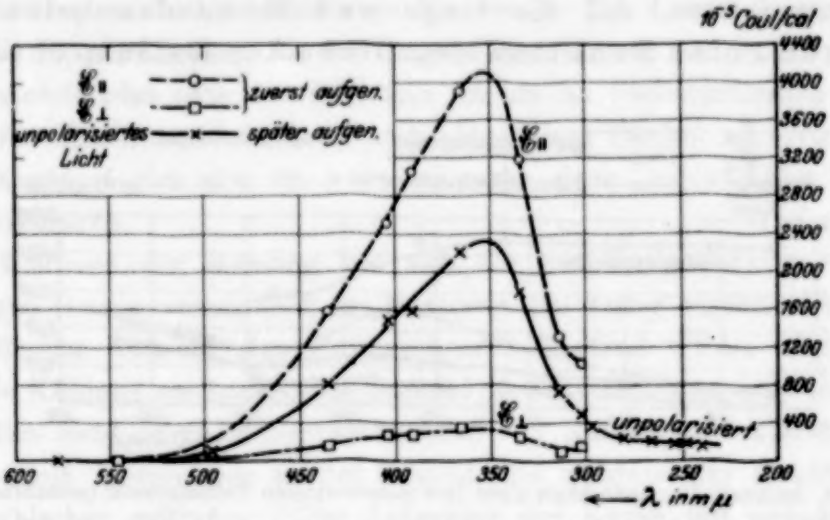


Fig. 3. Spektrale Empfindlichkeit einer weniger dünnen Kaliumschicht (unsichtbar).

Zwischen den beiden in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Extremlagen des Maximums bei 400 und 340 mμ konnten die verschiedensten Zwischenlagen beobachtet werden. Tabelle 3 und Fig. 3 geben einen solchen Fall wieder, bei dem das Maximum etwas niedriger als in Fig. 2 ist und bei etwa 355 mμ liegt.

Tabelle 3. Weniger dünne Kaliumschicht (unsichtbar).

Wellenlänge λ	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal für:		
mμ	$\mathfrak{E}\parallel$	$\mathfrak{E}\perp$	unpolarisiertes Licht
577,9	—	—	0,346
546,1	3,49	1,01	2,45
496.0	—	—	102,5
435,8	1570,9	173,5	806,0
404,7	2515,0	262,0	1472,0
390,7	3061,0	279,0	1581,0
365,5	3908,0	345,5	2207,0
334,1	3185,0	246,0	1790,0
313,2	1308,0	106,0	729,0
302,2	1028,0	146,0	487,0
296,7	—	—	370,5
280,3	—	—	227,5
265,5	—	—	209,0
254,0	—	—	178,5
248,2	—	—	176,0
239,9	—	—	150,0

Die bei kurzen Wellen gelegenen Maxima wurden an unsichtbaren Schichten erhalten, und die in der Nähe von 400 mμ festgestellten an Schichten, die eben als schwacher Hauch zu erkennen waren. Es ist daher anzunehmen, daß die Lage und Höhe des selektiven Maximums eine Funktion der Dicke der Kaliumschicht ist

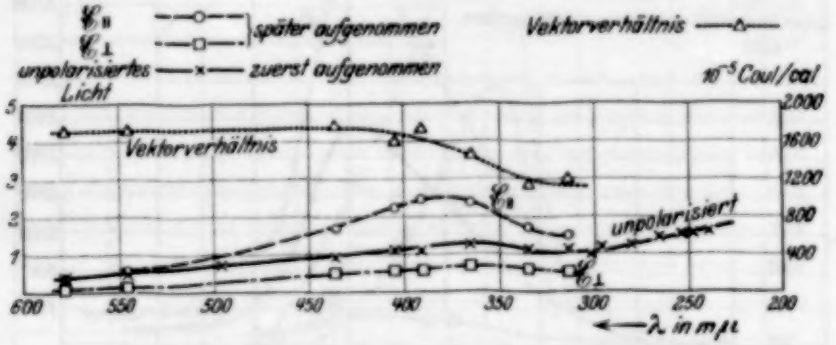


Fig. 4. Spektrale Empfindlichkeit einer fast monoatomaren Kaliumschicht (unsichtbar).

und sich das Maximum mit immer dünner werdender Schicht bis zu einer gewissen Schichtdicke nach kurzen Wellen zu verschiebt und immer deutlicher hervortritt.

3. Verlauf der Empfindlichkeitskurven bei weiterer Verminderung der Schichtdicke. In Tabelle 4 und Fig. 4 sind die Empfindlichkeitskurven wiedergegeben, die man erhält, nachdem man durch Erwärmen des Platinspiegels einen Teil des Kaliums wieder ab-

Tabelle 4. Fast monoatomare Kaliumschicht (unsichtbar).

Wellenlänge λ	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal für:			
mμ	unpolarisiertes Licht	$\mathfrak{E}\parallel$	$\mathfrak{E}\perp$	Vektorverhältnis
577,9	152,5	150,0	34,9	4,29
546,1	203,0	233,0	54,3	4,29
496,0	287,5	—	—	—
435,8	374,0	663,0	202,5	4,41
404,7	448,0	894,0	225,0	3,97
390,7	442,5	984,0	226,5	4,33
365,5	512,0	951,0	268,0	3,64
334,1	453,0	688,0	243,0	2,83
313,2	456,0	597,0	202,0	2,96
302,2	391,0	—	—	—
296,7	470,0	—	—	—
280,3	496,0	—	—	—
265,5	580,0	—	—	—
254,0	617,0	—	—	—
248,2	628,0	—	—	—
239,9	641,0	—	—	—

gedampft hat. Zuerst wurde die Empfindlichkeitskurve für unpolarisiertes Licht gemessen, dann die beiden Kurven für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$, und zwar jedesmal von langen zu kurzen Wellen*. Beim Vergleich der mit unpolarisiertem Lichte erhaltenen Kurven in Fig. 4 und 3 ergibt sich, daß die Empfindlichkeit an der langwelligen Grenze und im kurzwelligen Ultraviolett jetzt (Fig. 4) viel höher ist als im vorhergehenden Zustand, und das Maximum dafür nur noch als kleiner Buckel hervortritt. Die Kurve nähert sich also im Aussehen mehr einer „normalen Empfindlichkeitskurve.

Während der Messung hat sich die Empfindlichkeit an der langwelligen Grenze vermindert, am Maximum ein wenig erhöht. Die Schicht ist offenbar bestrebt, den vorhergehenden Zustand wieder einzunehmen, Da die Kühlung am Lichttubus dauernd in Tätigkeit war, ist anzunehmen. daß dies nicht durch Wiederaufdampfen von Kalium zu erklären ist, sondern durch Änderungen in der Schicht, die während der Abkühlung des Platinbleches auftraten. Die Aufnahme der Kurve mit unpolarisiertem Lichte dauerte 30 Minuten.

Bildet man die Verhältnisse der Emissionen für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$ (Tabelle 4), so erkennt man, daß diese jetzt ganz normale Werte besitzen, die Selektivität also verschwunden ist; letztere ist demnach durch eine gewisse Kaliummenge auf dem Spiegel bedingt.

4. Verlauf der Empfindlichkeitskurven bei ganz geringen Schichtdicken. Wurde der Platinspiegel etwas länger erwärmt bei dauernder Kühlung des Lichttubus mit dem in flüssige Luft getauchten Kupferblech, so nahmen die Empfindlichkeitskurven den in Tabelle 5 und Fig. 5 dargestellten Verlauf an**.

Das Maximum ist jetzt ganz verschwunden und die Kurven verlaufen durchaus normal. Die Kurve der Vektorverhältnisse (Fig. 5) weist keinerlei Andeutung einer Selektivität mehr auf.

Um auch eine Verschiebung des Maximums nach kurzen Wellen vollkommen auszuschließen, wurde im Anschluß an die Kurven für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$ noch eine Empfindlichkeitskurve mit unpolarisiertem Lichte aufgenommen (Fig. 5a; Tabelle 5). Wie man sieht, hat die Kurve einen durchaus „normalen“ Verlauf.

---

* Bei dieser wie auch bei den übrigen Meßreihen mit polarisiertem Lichte wurde immer bei einer bestimmten Wellenlänge die Emission für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$ unmittelbar nacheinander bestimmt.

** Die Kurven der Fig. 5 und 5a sind in dreifachem Maßstab gegenüber denen der vorangehenden Figur aufgetragen.

Die Empfindlichkeit der Kaliumschicht hat inzwischen noch etwas abgenommen. Wahrscheinlich halten sich die ganz dünnen Kaliumschichten nur sehr schlecht auf dem Platinspiegel.

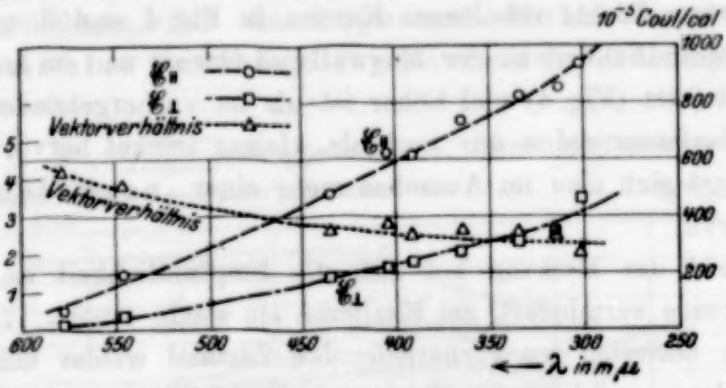


Fig. 5. Spektrale Empfindlichkeit der dünnsten Kaliumschicht (unsichtbar); dreifacher Maßstab

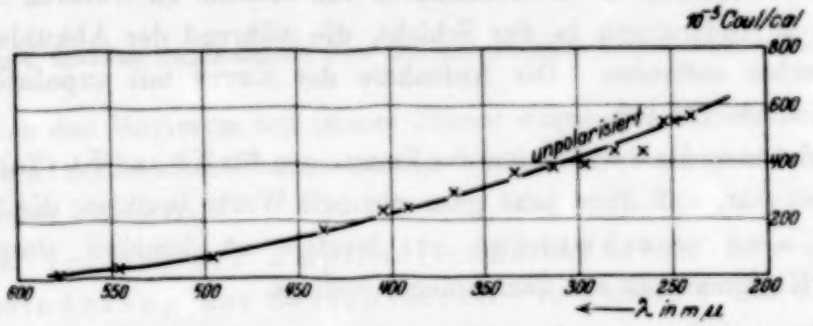


Fig. 5a. Spektrale Empfindlichkeit der dünnsten Kaliumschicht für unpolarisiertes Licht (später gemessen als $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$); dreifacher Maßstab!

Tabelle 5. Dünnste Kaliumschicht (unsichtbar).

Wellenlänge λ mu	Spektrale Empfindlichkeit in 10^{-5} Coul/cal für:			
	$\mathfrak{E}\parallel$	$\mathfrak{E}\perp$	Vektorverhältnis	unpolarisiertes Licht*
577,9	66,4	16,1	4,13	14,75
546,1	196,0	51,6	3,80	33,55
496,0	—	—	—	74,9
435,8	477,5	186,0	2,56	170,0
404,7	626,0	222,0	2,82	228,5
390,7	616,0	245,5	2,51	242,5
365,5	736,0	279,0	2,64	297,0
334,1	826,0	326,0	2,54	364,0
313,2	854,4	340,0	2,51	380,5
302,2	938,0	465,0	2,02	413,0
296,7	—	—	—	393,0
280,3	—	—	—	445,0
265,5	—	—	—	436,0
254,0	—	—	—	545,0
248,2	—	—	—	545,5
239,9	—	—	—	560,5

* Später gemessen als die Werte für $\mathfrak{E}\parallel$ und $\mathfrak{E}\perp$.

Deutung der Versuchsergebnisse.

Bei der Deutung der geschilderten Erscheinungen gehen wir von bestimmten experimentellen Befunden aus.

1. Aus den Untersuchungen der Glühelektronenemission von Drähten, deren Oberfläche mit einer dünnen Schicht Thorium bedeckt ist, geht hervor, daß die Elektronenaustrittsarbeit, bestimmt nach der Richardsongleichung, an einer solchen Schicht kleiner ist als am Metall (Thorium); und zwar erreicht sie dann ihren kleinsten Wert, wenn der Draht mit einer monoatomaren Schicht bedeckt ist*. Die nach der Richardsongleichung erhaltene Austrittsarbeit der Glühelektronen ist aber gleich der aus der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve berechneten**. Daraus folgt, daß wir uns im Falle der dünnen Kaliumschichten auf Platin dann der monoatomaren Schicht am meisten annähern, wenn die langwellige Grenze am weitesten vorgeschoben ist. Dies ist in Fig. 4 am besten erreicht, während in Fig. 5 und 5a die Besetzung des Spiegels mit Kaliumatomen bereits unter 1 liegt. Vergleicht man andererseits die Empfindlichkeitskurve Fig. 4 mit der von Fleischer und Dember*** an kompaktem Kalium mit vollkommen reiner Oberfläche erhaltenen, so erkennt man, daß dessen langwellige Grenze in der Tat nicht so weit vorgeschoben ist, wie die der dünnen Kaliumschicht in Fig. 4. Kaliumatome auf einem Platinspiegel ergeben demnach, wie kompaktes, vollkommen reines Kalium, eine normale Empfindlichkeitskurve, deren langwellige Grenze gegenüber dem kompakten Kalium nach langen Wellen vorgeschoben ist, falls der Spiegel genügend mit Atomen besetzt ist.

2. Als Ives**** das spiegelnde Metall, auf dem die dünnen Alkalimetallschichten adsorbiert waren, variierte, bemerkte er, daß sich die mit $\mathfrak{E}_\perp$ erhaltenen Kurven in der Reihenfolge des Reflexionsvermögens des Unterlagemetalls anordnen; und zwar ist die Elektronenemission bei einer bestimmten Wellenlänge um so höher, je besser der betreffende Spiegel reflektiert. Die Höhe der mit $\mathfrak{E}_\parallel$ gefundenen Kurven ist dagegen vom Reflexionsvermögen des Spiegels ganz unabhängig. Dies läßt vermuten, daß bei den beiden Lichtvektoren zwei verschiedene Elektronen emittierende Teilchenarten in Tätigkeit treten. Bei $\mathfrak{E}_\perp$ emit-

---

* Vgl. Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 13, S. 185.

** Vgl. R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **13**, 17, 1923; später bestätigt durch L. A. Dubridge, Phys. Rev. **31**, 236, 1928.

*** ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.

**** l. c.

tiert vielleicht die zusammenhängende Kaliumschicht, die bei gut reflektierender Unterlage noch ein zweites Mal durchsetzt wird, während bei $\mathfrak{E}\parallel$ einzelne gerichtete Teilchen emittieren, deren Zustandekommen von einer bestimmten Eigenschaft der betreffenden Metalloberfläche abhängt, die mit dem Reflexionsvermögen in keiner Beziehung steht.

Diese Teilchen treten in größerer Menge erst dann auf, wenn mehr Kaliumatome vorhanden sind, als zu einer monoatomaren Schicht benötigt werden, denn die Schicht mit den Kurven Fig. 4 wurde durch Abdampfen von Kalium bei der Schicht erhalten, deren Empfindlichkeitskurven durch Fig. 3 oder Fig. 2 wiedergegeben werden. Entsprechend der größeren Menge von Kaliumatomen in dem Zustand der Fig. 2 und 3 liegt bei diesen Schichten die langwellige Grenze weiter zurück als in Fig. 4. Im langwelligen Anstieg (bis etwa 430 mμ) stimmten die für verschiedene Zustände vom Typus Fig. 2 und 3 erhaltenen Kurven quantitativ miteinander überein, ergaben also die gleiche langwellige Grenze.

Durch das Erwärmen der als Spiegel dienenden Platinplatte wurde die Bildung der monoatomaren Kaliumschicht offenbar begünstigt (Fig. 4). Während die Platte wieder Zimmertemperatur annimmt, zieht sich die Kaliumschicht in einzelne Bezirke zusammen *, und damit sind die Bedingungen für das Auftreten der Selektivität in diesen Bezirken in ähnlicher Weise geschaffen, wie sie an Schichten mit mehr Kalium in Fig 3 und 2 für größere Flächen bestehen. Deshalb geht in Fig. 4 die Empfindlichkeit an der langwelligen Grenze während der Aufnahme der Meßreihen etwas herunter, während das Maximum im Ultraviolett ein wenig gehoben wird.

Bei einer bereits schwach sichtbaren Kaliumschicht ist das Maximum der mit unpolarisiertem Lichte erhaltenen Empfindlichkeitskurve sehr niedrig (Fig. 1), verglichen mit dem einer nicht mehr erkennbaren Schicht (Fig 2), obwohl das Vektorverhältnis der schwach sichtbaren Schicht relativ hoch ist. Bei einer solchen Schicht können also nur wenig auf $\mathfrak{E}\parallel$ ansprechende Teilchen vorhanden sein, die aber wegen des Platinspiegels noch gut ansprechen, d. h. die gut gerichtet sind.

Ist die Schichtdicke gering, aber die Zahl der Kaliumatome größer, als einer monoatomaren Schicht entspricht, so ist das Maximum der mit unpolarisiertem Lichte gemessenen Empfindlichkeitskurve hoch (Fig. 2), d. h. es sind viele auf $\mathfrak{E}\parallel$ ansprechende Teilchen vorhanden,

* Infolge der zweidimensionalen Beweglichkeit der adsorbierten Atome; vgl. M. Volmer und G. Adhikari, ZS. f. phys. Chem. **119**, 46, 1926.

die gut gerichtet sind, wie aus dem hohen Vektorverhältnis bzw. dem hohen Maximum für $\mathfrak{E}\parallel$ hervorgeht.

Auf ein uns besonders wichtig erscheinendes Ergebnis möchten wir zum Schluß noch hinweisen. In Fig. 2 beträgt die Elektronenausbeute, bezogen auf auffallendes Licht, maximal $5{,}4 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal bei 340 mμ, sie ist also größer als der bisher von Pohl und Pringsheim* ($3 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal) und von uns ($1{,}8 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal) an mit H^+-Ionen bombardiertem Kalium erzielte Höchstwert. Andererseits wird der Platinspiegel in seinem Aussehen durch die äußerst dünne Kaliumschicht nicht geändert. Die Verminderung des Reflexionsvermögens des Platinspiegels durch diese Schicht muß also sehr klein sein. Es ist daher möglich, daß die durch die Kaliumschicht absorbierte Energie des parallelen Lichtvektors durch die auf $\mathfrak{E}\parallel$ ansprechenden Teilchen der Kaliumschicht ausschließlich in Elektronenenergie übergeführt wird. Da das Quantenäquivalent bei 340 mμ 1,15 Coul/cal beträgt, würde dies eine Änderung des Reflexionsvermögens des Platinspiegels durch die adsorbierte Kaliumschicht um etwa 5 % bedingen. Man hätte also nur das Reflexionsvermögen des Spiegels für $\mathfrak{E}\parallel$ vor und nach dem Aufdestillieren der Kaliumschicht, deren Empfindlichkeitskurve man mit $\mathfrak{E}\parallel$ aufnimmt, bis auf 0,5 % genau im Ultraviolett zu messen und könnte dadurch das Quantenäquivalentgesetz am äußeren lichtelektrischen Effekt bis auf 20 % genau prüfen. Diesen Versuch bereiten wir vor.

Zusammenfassung.

1. An dünnen, auf einem Platinspiegel absorbierten Kaliumhäuten wird die Elektronenausbeute (in Coul/cal) pro Energieeinheit des auffallenden, spektral zerlegten Lichtes mit schräg einfallendem, linear polarisiertem Lichte in den beiden Hauptvektorstellungen bis 300 mμ und mit unpolarisiertem Lichte bis 240 mμ bei Variation der Kaliumschichtdicke gemessen.

2. Befindet sich nur sehr wenig Kalium in atomarer Verteilung auf dem Spiegel, so besitzt dieser auch für $\mathfrak{E}\parallel$ eine normale Empfindlichkeitskurve, deren langwellige Grenze aber bereits im Sichtbaren gelegen ist; das Vektorverhältnis ist normal.

3. Mit zunehmender Besetzung der Platinfläche rückt die langwellige Grenze weiter vor als bei einer kompakten Kaliumschicht;

* Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 173, 1913.

die am weitesten vorgeschobene langwellige Grenze entspricht einer monoatomaren Kaliumschicht.

4. Gelangen noch mehr Kaliumatome auf den Platinspiegel, so vermindert sich die Ausbeute an der langwelligen Grenze und im kurzwelligen Ultraviolett. Gleichzeitig erhebt sich bei etwa 340 mμ ein hohes spektrales Maximum und das Vektorverhältnis wird stark selektiv. Am Maximum betrug die Ausbeute für $\mathfrak{E}\parallel$ $5{,}6 \cdot 10^{-2}$ Coul/cal.

5. Mit zunehmender Kaliumschichtdicke sinkt das Maximum und wandert nach langen Wellen bis 400 mμ. Eine eben als matter Hauch zu erkennende Kaliumschicht ist noch beträchtlich selektiv für $\mathfrak{E}\parallel$; die Höhe des Maximums beträgt jedoch nur den zehnten Teil der bei der dünnen Schicht beobachteten und ist zehnmal so groß wie bei einer kompakten Kaliumschicht. Die langwellige Grenze verschiebt sich bei der Wanderung des Maximums nicht.

Wir möchten an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die wertvolle, reichliche Unterstützung unserer Arbeit, sowie der Helmholtzgesellschaft, die dem einen von uns vor einigen Jahren das benutzte Panzergalvanometer überließ, unseren ergebensten Dank aussprechen.

Breslau, Phys.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

Über die von einem Objektivinterferometer gelieferten Bilder.

Von **Vasco Ronchi** in Florenz.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1929.)

In Fortsetzung einer früheren Abhandlung wird die Eigenschaft von Kreisgittern mit konstanter Frequenz untersucht, punktförmige, sowohl axiale wie außeraxiale Lichtquellen, bei endlicher sowie unendlicher Entfernung, und desgleichen ausgedehnte Lichtquellen abzubilden.

In einer Abhandlung in der ZS. f. Phys. **37**, 732, 1926, betitelt „Das Okularinterferometer und das Objektivinterferometer bei der Auflösung der Doppelsterne", wurde das Verhalten eines Kreisgitters von konstanter Strichfrequenz betrachtet, wenn dieses von einer zur Achse normalen, zum Gitter selbst parallelen ebenen Welle beleuchtet wurde. Es ergaben sich folgende, mit den Experimenten vollkommen übereinstimmende Schlüsse:

1. Das Kreisgitter mit konstanter Frequenz ist fähig, ein Sternbild im strengsten Sinne des Wortes zu liefern, obwohl es von einer Anzahl von Ringen umgeben ist.

2. Das Bild entsteht in allen Punkten eines Achsenabschnittes, ausgehend vom Gitterzentrum bis zu einem Punkte in der Entfernung $\eta = \frac{D}{2\lambda m}$, wo D und m Durchmesser und Frequenz des Gitters sind.

3. Das Bild selbst ist vollkommen achromatisch, seine Größe ist von der Wellenlänge λ unabhängig.

In zwei weiteren Abhandlungen (Rend. Acc. Naz. Lincei [6] **3**, 403, 1926, Nr. 7 und **3**, 680, 1926, Nr. 11) wurde auf den prinzipiellen Unterschied der Gitter mit konstanter Frequenz von den Soretschen Gittern hingewiesen und deren Anwendung bei der Auflösung von Spektrallinien demonstriert.

Das Studium der Kreisgitter wurde seinerzeit weiter fortgesetzt, konnte aber aus verschiedenen Gründen erst jetzt beendet werden. Wir wollen nun das Verhalten eines von einer ebenen Welle unter dem Winkel φ beleuchteten Kreisgitters studieren, dessen Durchmesser $= D$ und dessen Frequenz $= m$ ist. Für $\varphi = 0$ oder ungefähr $= 0$ gelangt man zu dem schon in den vorhergehenden Abhandlungen untersuchten Falle.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Falle $\varphi = 0$ und dem gegenwärtigen besteht darin, daß im ersteren das Gitter, von der Licht-

quelle aus betrachtet, kreisförmig erscheint, wodurch der Wellenkomplex und das Gitter eine Unzahl von Symmetrieebenen besitzen, welche sich auf der Achse schneiden; folglich muß auch jedes Bild und jede Interferenzerscheinung hinter dem Gitter eine Unzahl von Symmetrieachsen aufweisen; dagegen erscheint für den Fall $\varphi \neq 0$ das von der Lichtquelle aus gesehene Gitter elliptisch, mit den Halbachsen $= \frac{D}{2}$ und $= \frac{D\cos\varphi}{2}$. Wellen und Gitter haben nun nur zwei zueinander normal stehende Symmetrieebenen, welche sich auf der Achse schneiden; folglich können wir erwarten, daß auch das Bild und die Interferenzerscheinung, welche sich auf einer beliebigen, normal zur Achse gerichteten Ebene hinter dem Gitter ausbilden, nur zwei aufeinander normal stehende Symmetrieachsen besitzen.

Um die Erscheinung besser zu verstehen, wollen wir ein kreisförmiges Gitterstück, bestehend aus einer kleinen Anzahl von Strichen innerhalb eines schmalen Ringes vom mittleren Radius $= r$, betrachten. Wenn die Gitterebene bezüglich der einfallenden Welle um den Winkel φ gedreht wird, verhält sich das Gitterstück wie ein elliptischer Ring parallel zur Welle mit den Halbachsen r und $r\cos\varphi$, und jenes kann durch diesen ersetzt gedacht werden.

Wir betrachten nun ein so kleines Element dieses elliptischen Ringes, daß es praktisch bezüglich aller optischen Effekte mit seinem Krümmungskreise verwechselt werden kann. Dann muß sich dieses Element wie ein Kreisgitterelement verhalten, und zufolge der Ergebnisse der früheren Mitteilungen wird es das durchgehende Licht derart beeinflussen, daß in dem Krümmungsmittelpunkt ein Bild der Lichtquelle entsteht, welches allerdings von einigen schwachen Interferenzstreifen (Schattenstreifen) umgeben ist, die jedoch vernachlässigt werden können.

Fig. 1.
Elliptischer Ring und Evolute.

Daraus folgt sofort für die Wirkung des ganzen elliptischen Ringes, daß das Bild der unendlich entfernten punktförmigen Lichtquelle die Form einer Linie annimmt, welche die Krümmungsmittelpunkte aller Ellipsenelemente verbindet, also jener viereckigen Kurve, welche von den Mathematikern als Ellipsenevolute bezeichnet wird (Fig. 1).

Die Halbachsen f_1 und f_2 der Evolute sind, nach den bekannten Formeln der analytischen Geometrie, gegeben durch

$$f_1 = r\sin^2\varphi\,; \quad f_2 = -\frac{r\sin^2\varphi}{\cos\varphi}\,. \tag{1}$$

Aus der analytischen Geometrie ist nun auch bekannt, daß die Krümmungsradienänderung in der Nähe der Scheitel gering ist, folglich muß in den vier Scheitelpunkten der Evolute eine bedeutend höhere Lichtkonzentration bestehen als längs der Bogen, welche diese Punkte verbinden.

Das sogenannte Bild einer unendlich weit entfernten punktförmigen Lichtquelle ist, zufolge der Wirkung des erwähnten elliptischen Ringes, eine Gruppe von vier Lichtpunkten an den Enden eines Kreuzes, dessen Balken die Längen $2f_1$ und $2f_2$ haben und untereinander durch vier minder intensiv beleuchtete Bogen verbunden sind, welche vier Evolutenbogen entsprechen.

Die Längen $2f_1$ und $2f_2$ sind von der Entfernung zwischen dem Gitter und der Beobachtungsebene unabhängig.

In derselben Ebene hat man natürlich auch ein System elliptischer Schattenstreifen, analog wie man es für einen kreisförmigen Ring gehabt hätte; in der Tat geht mit wachsendem φ, ausgehend von $\varphi = 0$, das kreisförmige Zentralbild in eine Ellipsenevolute über, während die umliegenden kreisförmigen Schattenstreifen elliptisch werden.

Wir wollen nun diesen Schluß ausarbeiten und auf eine gewisse Anzahl von darauffolgenden Ringelementen erweitern, bis wir zur Bildung eines vollständigen Kreisgitters gelangen. Da einem jeden Elementarringe eine Evolute entspricht, deren Abmessungen zu r proportional sind, weil φ für jeden Ring dasselbe ist, kann man sofort schließen, daß dem vollständigen Kreisgitter eine Lichtfläche entspricht, welche durch die Evolute des peripheren Ringes vom Radius $r = \frac{D}{2}$ begrenzt wird.

Da weiter die Eckpunkte heller sind als die Bogen, muß die erwähnte Lichtfläche zwei sich kreuzende Linien von größter Intensität, eben den Ort der Eckpunkte der Evoluten aller Elementarringe, aufweisen. Da ferner die umliegenden elliptischen Schattenstreifen sich über das ganze Feld ausbreiten und die weniger hellen Evolutenbogen auf dem hellen Hintergrunde gar nicht auffallen, so ist das endgültige deutlich hervortretende Bild einer unendlich entfernten punktförmigen Lichtquelle ein Kreuz, der Ort der Eckpunkte, dessen Äste

$$2f_1 = D\sin^2\varphi \quad \text{und} \quad 2f_2 = \frac{D\sin^2\varphi}{\cos\varphi}$$

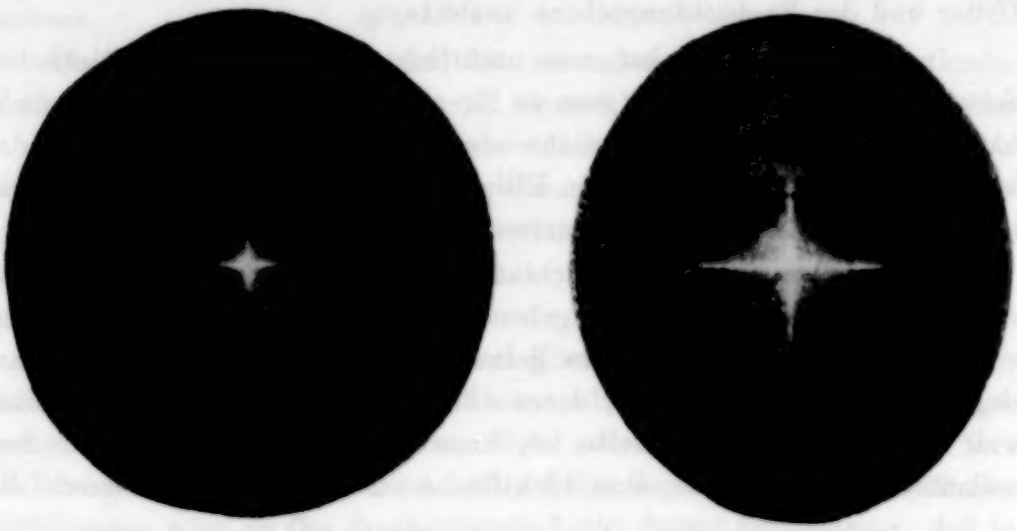
sind.

Diese Erscheinung hat große Ähnlichkeit mit der gleichzeitigen Anwesenheit von zwei Brennlinien, einer meridionalen und einer sagittalen.

Kontrollproben wurden von mir sowie von Dr. P. Stohr vom Optischen Institut in Florenz unternommen. Letzterer hat auch Photographien ausgeführt, welche in Fig. 2 wiedergegeben sind. Die gefundenen Maße bestätigen vollständig die dargelegte Theorie. Auch weitere Beobachtungen an geeigneten dem Gitter vorgeschalteten Blenden zwecks Auswahl bestimmter Ringelemente hat die bereits geschilderte Entstehungserklärung der Bilder bestätigt.

Mit wenigen Worten kann man sagen, daß ein Objektivinterferometer außerhalb der Achse noch immer vollständig achromatisch und komafrei ist, aber Astigmatismus besitzt.

Daß die meridionale und sagittale Brennlinie gleichzeitig vorhanden sind, darf uns nicht wundern, weil hier die Bilder nicht auf einer Fläche



$\varphi = 20^0$ Fig. 2. $\varphi = 35^0$
$D = 3{,}9$ cm, $m = 55$ Striche/cm, $p = 232$ cm.

scharf entworfen werden, sondern längs des ganzen Tiefenabschnittes entstehen: eine analoge Erscheinung ist für beide Brennlinien zu erwarten.

Das so erhaltene Bild hat, wie schon vorauszusehen war, zwei Symmetrieachsen.

Wir bemerken noch, daß der Betrag dieses Astigmatismus sehr gering ist, da er vom Quadrat des $\sin\varphi$ abhängt.

Wenn, wie schon anfangs bemerkt wurde, die Lichtquelle auf der Achse eines Gitters vom Durchmesser D und der Frequenz m liegt, reicht die Abbildung nur bis zur Entfernung

$$\eta = \frac{D}{2\lambda m}$$

vom Gitterzentrum.

Wendet man diese Formel für den Fall des oben besprochenen elliptischen Elementarringes an, so findet man sofort, daß die sagittale Brennlinie sich bis zur Entfernung η_r vom Gitter ausbildet, einer Entfernung, welche gleich ist der Entfernung η für die zentrierte Lichtquelle; dagegen reicht die meridionale Brennlinie bis zur Entfernung η_t von der Größe

$$\eta_t = \frac{D\cos^2\varphi}{2\lambda m}.$$

In der Tat ist für die sagittale Brennlinie der Krümmungsradius des peripheren elliptischen Ringelementes gleich

$$r_r = \frac{D}{2\cos\varphi};$$

und die Frequenz ist gleich

$$m_r = \frac{m}{\cos\varphi}$$

geworden. Folglich verhält sich dieses elliptische Ringelement wie ein Kreisgitterelement vom Durchmesser $2r_r$ und mit Frequenz m_r, das Bild reicht bis auf eine Entfernung

$$\eta_r = \frac{r_r}{\lambda m_r} = \frac{D}{2\lambda m} = \eta$$

vom Mittelpunkte. Für die meridionale Brennlinie hat man

$$m_t = m \quad \text{und} \quad r_t = \frac{D\cos^2\varphi}{2};$$

folglich ergibt sich auf Grund derselben Überlegung wie vorher

$$\eta_t = \frac{r_t}{\lambda m_t} = \frac{D\cos^2\varphi}{2\lambda m} = \eta\cos^2\varphi.$$

Auch diese Formeln sind von Dr. Stohr experimentell bestätigt worden.

Befindet sich die Lichtquelle in einer endlichen Entfernung p vom Gitter, was schon in den früheren Mitteilungen für den Fall, daß die Lichtquelle auf der Achse sei, behandelt wurde, so besteht der Unterschied nur darin, daß die Länge des Achsenabschnittes q, auf welchem das Bild entsteht, anstatt $\frac{D}{2\lambda m}$ zu sein, aus der Beziehung

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{\eta}$$

entnommen werden muß.

Tatsächlich gelangt man zu dieser Formel von denselben Erwägungen aus, denen zufolge man zur Formel für dünne Linsen gelangt, sobald am Rande der letzteren die Wellen, wegen des prismatischen Effekts der Linse, eine konstante Ablenkung gegen die einfallenden erleiden; bei dem Kreisgitter ist dieselbe konstante Ablenkung $\beta = \lambda m$ durch Beugung verursacht.

In dem Falle, daß sich die punktförmige Lichtquelle außerhalb der Achse in endlicher Entfernung befindet, erhält man außer der Verlängerung der Entfernung des Bildes vom Gitter noch die Verlängerung der Brennlinien nach einer sehr einfachen Regel. Wenn x die Entfernung der Beobachtungsebene vom Gitterzentrum und p jene der Lichtquelle von derselben Ebene ist, findet man

$$f_i' : f_i = (x + p) : p,$$

wo f_i ein beliebiger aus Formeln (1) folgender Wert und f_i' der für $p \neq \infty$ konjugierte sind.

Es ist leicht, dieses Verhältnis zu ermitteln, wenn man bedenkt, daß die Eckpunkte der Evoluten die Krümmungsmittelpunkte der elliptischen Elementarringe in den Scheiteln sind und die Lichtquelle, das Gitterzentrum und das Bild sich immer auf einer Geraden befinden.

Wenn wir schließlich nicht mehr eine punktförmige Lichtquelle haben, ist das Objektivinterferometer fähig, ein sehr gutes Bild zu liefern, auch wenn letzteres vom Gitterzentrum aus unter einem ziemlich großen Winkel beobachtet wird. Der größte Mangel liegt nicht im weiter oben berechneten Astigmatismus, dessen Einfluß sich praktisch nur unter großen Winkeln merkbar macht, sondern, was die Hoffnung auf eine praktische Verwertung dieser bedeutsamen optischen Hilfsmittel trübt, ist das diffuse Licht um das Zentralbild herum. Solche Hilfsmittel liefern praktisch nur Bilder von leuchtenden Fäden auf dunklem Hintergrund oder von ähnlichen Gegenständen, welche in starkem Kontrast zu dem Hintergrund stehen, und wenn auch die photographische Technik erlaubt, gleichförmige, den Kontrast vermindernde Lichter zu entfernen, sind die gewöhnlichen von Objektivinterferometern gelieferten Bilder unentzifferbar.

Wenn andererseits die Lichtquelle wenigstens nach einer Richtung hin sehr kleine Winkelausdehnungen besitzt und einen starken Kontrast zu dem Hintergrund aufweist, dann gibt das Objektivinterferometer unvergleichlich bessere Bilder als jedes photographische Objektiv.

Wir reproduzieren hier (Fig. 3) die Photographien des Wolframfadens einer 100 kerzigen Glühlampe für die Fälle, daß sich diese nahe

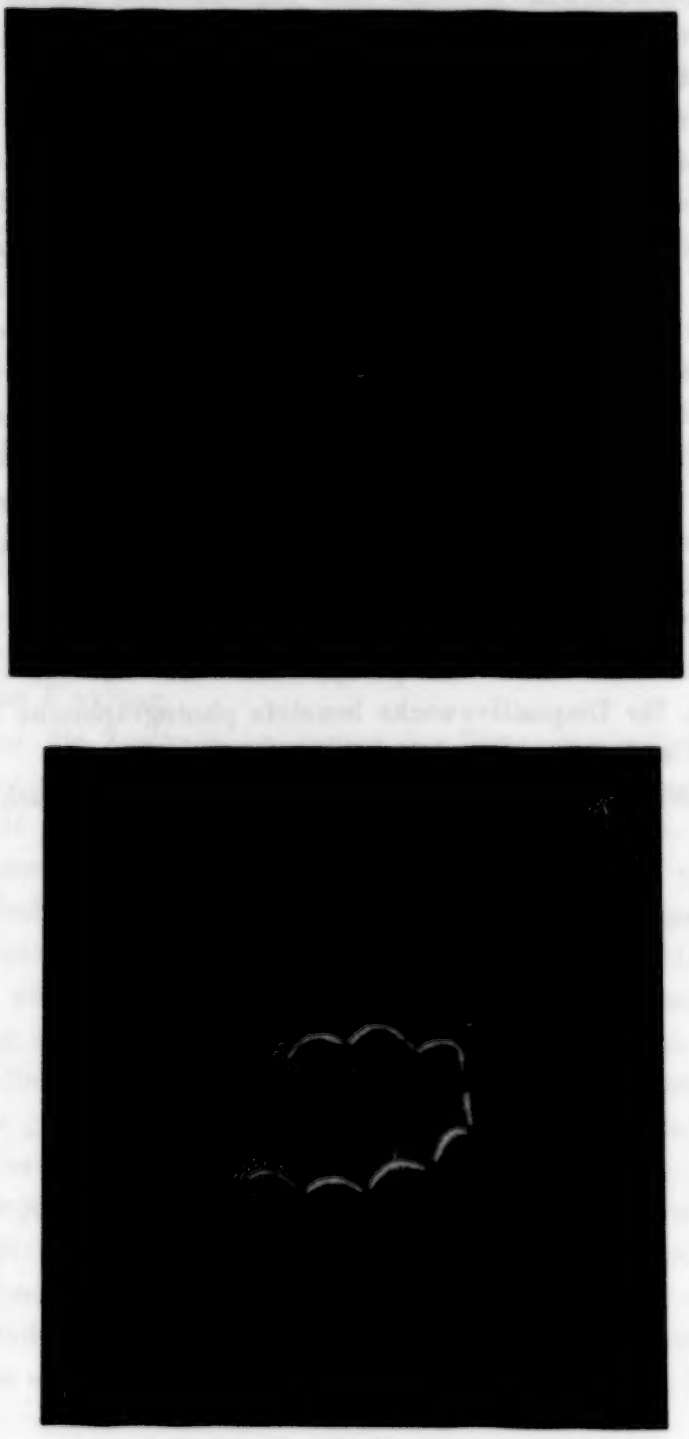


Fig. 3.
$D = 3{,}9$ cm. $m = 55$ Striche/cm.

und weit ab vom Interferometer befindet. Im ersten Falle war der Faden quergestellt, derart, daß kein auch stark abgeblendetes Objektiv ein klares, im Fokus befindliches Bild aller Punkte hätte geben können, wie es im Gegenteil jetzt geschehen ist.

Schwierigkeiten der Wiedergabe erlauben uns leider nicht, Photographien von Glühlampen mit Zickzackfaden zu reproduzieren, welche sich bedeutend besser zum Beweis der Feinheit der vom Objektivinterferometer erzeugten Bilder eignen als die anderen Glühlampen; denn während in den Lampen mit ringförmigem Faden derselbe spiralförmig aufgewickelt ist, ist er in ersteren gerade und äußerst dünn (von wenigen μ Durchmesser). Nun waren die auf gewöhnlichen Diapositivplatten hergestellten Photographien so deutlich, daß das Fadenbild nur bei sehr starker Vergrößerung sichtbar war und die Feinheit des Kornes der photographischen Platte hatte. Es ist geradezu unmöglich gewesen, sein Vorhandensein mit Hilfe eines Mollschen Registrierphotometers nachzuweisen.

Im allgemeinen wurden für Photographien solcher Art Gitter mit reziproker Phase auf optisch verbesserten und aus optisch homogenem Glase hergestellten Platten mit planparallelen Oberflächen, sowie wenig empfindliche, für Diapositivzwecke benutzte photographische Platten mit feinem Korn und starker Gradation gebraucht.

Die Belichtungszeit mit gut ausgeführten Gittern überschreitet nicht eine Minute.

Florenz, Optisches Institut, März 1929.

Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld.

Von **J. R. Oppenheimer***, zurzeit in Zürich.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1929.)

Für die Strahlung eines Elektrons im Felde eines positiven Ions ergibt die Quantenmechanik Werte, die von den klassischen und korrespondenzmäßigen wesentlich abweichen. Die neuen Werte ergeben die richtige Größenordnung für die kontinuierliche Absorption im Innern der Sterne.

Bekanntlich liefert die Kramerssche Theorie eine befriedigende Erklärung der Bremsstrahlung**. Auf Grund dieser Theorie lassen sich nicht nur die Form der Isochromaten und der spektralen Verteilung verstehen; sie gibt auch die Größenordnung der Gesamtstrahlung richtig wieder. Dagegen führt die Anwendung der Theorie auf die Berechnung der kontinuierlichen Absorption im Innern der Sterne zu Werten, die zehnmal kleiner sind als die, die man aus den astronomischen Daten erhält***. Diese sind also weder mit der Theorie noch mit den Experimenten im Einklang.

Nun sind die Zustände im Innern der Sterne wesentlich von denjenigen verschieden, die man in der Röntgenröhre trifft. Denn in einem Falle sind die Atome, auf die das strahlende Elektron trifft, unzerstörte normale Atome; im anderen Falle aber sind sie wegen der großen Ionisation praktisch nackte Ionen. Dieser Unterschied bringt nun mit sich, daß für Frequenzen oberhalb der Kantenfrequenz die Strahlung in den zwei Fällen wesentlich verschieden sein muß. Da nun in beiden Fällen die Strahlung an der Kante kontinuierlich verläuft, darf man nicht ohne weiteres schließen, daß die kontinuierliche Strahlung in beiden Fällen praktisch die gleiche sein wird; in der Nähe der Kante könnte man Abweichungen erwarten. Freilich sind diese Abweichungen in der *K*-Röntgenabsorption nicht sehr wesentlich; aber daß sie wesentlich sein können, zeigt die Tatsache, daß die kontinuierliche Absorption für die Alkalien 20 mal kleiner ist als die, die man aus einem wasserstoffähnlichen Modell berechnet. Nun ist die Strahlung in der Nähe der Kante für das astronomische Problem besonders wichtig; denn die mittlere

---

* National Research Fellow and Fellow of the International Education Board.

** H. A. Kramers, Phil. Mag. (6) **46**, 836, 1923.

*** A. S. Eddington, Internal Constitution of the Stars, Chap IX. Cambridge 1926.

Translationsenergie der Elektronen ist nur ein Bruchteil der mittleren Energie der Quanten. Es besteht also die Möglichkeit, daß die Kramersche Formel zwar für die Bremsstrahlung, nicht aber für die Strahlung eines Elektrons im Felde eines nackten Kernes die richtigen Werte liefert.

Wir werden sehen, daß die Quantenmechanik eine Strahlung ergibt, die von der Kramersschen wesentlich abweicht. Zum Vergleich geben wir die Kramerssche Formel wieder: Wenn ein Strom von ein Elektron pro Zeit- und Flächeneinheit mit der Geschwindigkeit v auf einen Z-fach geladenen Kern stößt, so lautet sie für die pro Zeit- und Frequenzeinheit ausgestrahlte Energie

$$I_\nu = \frac{32\,\pi^2 Z^2 e^6}{3\sqrt{3}\,c^3 m^2 v^2}\, g. \tag{1}$$

Diese Formel gilt bis zur Kantenfrequenz $\nu_0 = \frac{m v^2}{2h}$. In (1) hat die Größe g an der Kante den Wert 1, und wächst mit abnehmender Frequenz sehr langsam an; sie wird mit verschwindender Frequenz logarithmisch unendlich. Die Formel (1) schreiben wir

$$I_\nu = \frac{\pi}{\sqrt{3}} Q g = 1.8\, Q g,$$

wobei

$$Q = \frac{32\,\pi Z^2 e^6}{3\,c^3 m^2 v^2}. \tag{2}$$

Es wird sich nun ergeben, daß diese Aussagen für kleine Frequenzen richtig bleiben; für größere Frequenzen, und besonders in der Nähe der Kante, finden wir ein ganz anderes Verhalten. Für sehr große Geschwindigkeiten — solche, die einer Energie entsprechen, die das Hundertfache der Ionisationsarbeit übertrifft — ist die Strahlung sogar geringer als die nach (1) berechnete. Aber in dem Gebiet, das in den Sternen in Betracht kommt, ist sie 10- bis 30mal größer.

Wir gehen nun zur Rechnung über. Sie läßt sich nach bekannten Methoden durchführen, indem man die Matrixkomponenten der Polarisation ausrechnet und in die quantenmechanische Formel* für die Intensität der Strahlung einsetzt. Da die Bewegungsrichtung der Elektronen nach dem Sprung beliebig ist, kommt bei uns noch eine Integration über diese Richtungen vor; und es handelt sich nur darum, die Rechnung so zu führen,

* Hierbei vernachlässigen wir den Impuls der Strahlung, das ist für die Anwendung der Ergebnisse im Innern der Sterne wegen der geringen Geschwindigkeiten erlaubt. Für die Berechnung der Intensität sehr harter Strahlung wären unsere Formeln nicht anwendbar.

daß man die Größe der Strahlung bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit möglichst leicht ablesen kann.

Es soll ein Strom von ein Elektron pro Zeit- und Flächeneinheit mit den Geschwindigkeitskomponenten 0, 0, v auf einen Z-fach geladenen Kern stoßen. Wir führen die parabolischen Koordinaten

$$\xi = r + z; \quad \eta = r - z; \quad \varphi = \operatorname{arc\,tang} \frac{y}{x}; \quad dv = \frac{1}{4}(\xi + \eta)\, d\xi\, d\eta\, d\varphi$$

und die Abkürzungen

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}; \quad k = \frac{2\pi m v}{h}; \quad n = \frac{1}{ak} = \frac{2\pi Z e^2}{hv}; \quad \nu = \frac{kv}{4\pi} = \frac{RZ^2}{n^2}$$

ein. Dann lautet die Wellengleichung

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right) + \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta}\right) + \left(\frac{1}{\xi} + \frac{1}{\eta}\right)\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \left[\frac{k^2}{4}(\xi + \eta) + \frac{1}{a}\right]\psi = 0.$$

Der Ausgangszustand der Elektronen läßt* sich dann durch eine Lösung dieser Gleichung einfach darstellen:

$$\psi_0 = C\, e^{ik/2\,\cdot\,(\xi - \eta)}\, F(i n, 1, i k \eta). \tag{3}$$

Setzt man

$$|C|^2 = e^{\pi n}\,.\,\Gamma(1 - i n)\,.\,\Gamma(1 + i n)\,.\,v^{-1},$$

so entspricht (3) dem oben festgestellten Elektronenstrom. Hierbei ist F die entartete hypergeometrische Funktion

$$F(a, b, x) = \frac{\Gamma(b)}{2\pi i}\int_{-\infty}^{(0)\,(x)} e^s s^{a-b}(s - x)^{-a}\, ds.$$

Wir gebrauchen ihre Reihenentwicklung

$$F(a, b, x) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)}\sum_{\tau=0}^{\infty}\frac{\Gamma(a + \tau)\, x^\tau}{\Gamma(b + \tau)\,\tau!} \tag{4}$$

und ihren asymptotischen Wert für große $|x|$

$$F(a, b, x) \approx \Gamma(b)\left\{\frac{(-x)^{-a}}{\Gamma(b - a)} + \frac{x^{a-b} e^x}{\Gamma(a)}\right\}. \tag{5}$$

Das System der Lösungen der Wellengleichung, die zum kontinuierlichen Spektrum gehören, ist

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\pm m \alpha n} &= \bar{\psi}_{\mp m \alpha n} \qquad \left(\begin{matrix} m = 0, 1, 2 \ldots \infty \\ -\infty < \alpha < \infty;\ 0 < n < \infty \end{matrix}\right) \\ &= N_{m \alpha \nu}\, e^{\mp i m \varphi + i k/2\,(\xi - \eta)}\, F\left(\frac{m+1}{2} + i\alpha,\ m + 1,\ -ik\xi\right) \\ &\quad F\left(\frac{m+1}{2} + i\alpha + in,\ m + 1,\ ik\eta\right)(\xi\eta)^{m/2}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

Da (3) axialsymmetrisch ist, werden wir nur $\psi_{0\alpha n}$ und $\psi_{\pm 1\alpha n}$ zu gebrauchen haben. Diese normieren wir in der $\alpha\nu$-Skale gemäß der Bedingung

$$\int d\nu\, \bar{\psi}_{m\alpha n} \int_{\Delta\alpha} d\alpha' \int_{\Delta\nu} d\nu'\, \psi_{m\alpha'\nu'} = 1 \quad \text{für} \quad \begin{matrix} \alpha\, in\, \Delta\alpha \\ \nu\, in\, \Delta\nu \end{matrix}.$$

So erhält man für die normierenden Faktoren N z. B. — vgl. (5) —

$$N_{0\alpha\nu}^{-2} = \frac{e^{\pi n}\, \nu\, k^{-2}\, (I_a + I_b)}{2\,|\,\Gamma(\tfrac{1}{2} - i\alpha)|^2\,|\,\Gamma(\tfrac{1}{2} - i\alpha - in)|^2},$$

$$I_a = 8 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{d\xi}{\xi}\frac{d\eta}{\eta} \sin\left\{\ln\frac{\eta}{\xi}\cdot\Delta\alpha\right\}\cdot\sin\left\{\frac{\Delta k}{2}\cdot(\xi+\eta)\right\}\cdot\left(\ln\frac{\eta}{\xi}\right)^{-1} = 2\pi^2,$$

$$I_b = 8 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{d\xi}{\xi}\frac{d\eta}{\eta} \sin\left\{\ln\xi\eta\cdot\Delta\alpha\right\}\cdot\sin\left\{\frac{\Delta k}{2}\cdot(\xi-\eta)\right\}(\ln\xi\eta)^{-1}\frac{\xi+\eta}{\xi-\eta} = 2\pi^2.$$

So wird

$$N_{0\alpha\nu}^2 = 4\pi m k h^{-1}\,(e^{\pi\alpha} + e^{-\pi\alpha})^{-1}\,(e^{\pi\alpha} + e^{-\pi\alpha - 2\pi n})^{-1} \tag{7}$$

und

$$N_{\pm 1\alpha\nu} = 4\pi m k^3 h^{-1}\,\alpha(\alpha+n)\,(e^{\pi\alpha} - e^{-\pi\alpha})^{-1}\,(e^{\pi\alpha} - e^{-\pi\alpha - 2\pi n})^{-1}. \tag{8}$$

Für die Strahlung, die mit ihrem elektrischen Vektor parallel z polarisiert ist, hat man dann

$$I^z = \frac{64\pi^4\,|C|^2\,(\nu-\nu')^4\,e^2}{3c^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha\, N_{0\alpha\nu}^2\,|I_a^z|^2, \tag{9}$$

wobei

$$I_a^z = \frac{\pi}{4}\iint_0^\infty d\xi\, d\eta\,(\xi^2 - \eta^2)\,\bar{\psi}_0\,\psi_{0\alpha n'}.$$

Für die senkrechte Komponente gilt

$$\left.\begin{aligned} I^x &= \frac{64\pi^4\,|C|^2\,(\nu-\nu')^4\,e^2}{3c^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha\, N_{1\alpha\nu}^2\,|I_a^x|^2, \\ I_a^x &= \frac{\pi}{2}\iint_0^\infty d\xi\, d\eta\,(\xi+\eta)\,(\xi\eta)^{1/2}\,\bar{\psi}_0\,\psi_{\pm 1\alpha n'}\,e^{\mp i\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Gebraucht man die Beziehungen*

$$\left.\begin{aligned} b\,F(a,b,x) &= (b-a)\,F(a,b+1,x) + a\,F(a+1,b+1,x),\\ x\,F(a,b,x) &= (b-a)\,F(a-1,b,x) - (b-2a)\,F(a,b,x)\\ &\qquad - a\,F(a+1,b,x),\\ \int_0^\infty \xi\,d\xi\, e^{i\frac{k+k'}{2}\xi}\, &F(a,b,-ik\xi)\,F(a',b,-ik'\xi)\\ = \frac{(b-a-a')u + a' - a}{i(k-k')}\cdot &\int_0^\infty d\xi\, e^{i\frac{k+k'}{2}\xi} F(a,b,-ik\xi)\,F(a',b,-ik'\xi), \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

wobei

$$u = \frac{k-k'}{k+k'} = \frac{n'-n}{n'+n}$$

ist, so lassen sich I_a^z und I_a^x auf die Integrale

$$I_1 = \int_0^\infty d\xi\, e^{-i\frac{k+k'}{2}\xi}\, F(\tfrac{1}{2} - ia, 1, ik'\xi);$$

$$I_2 = \int_0^\infty \xi\,d\xi\, e^{-i\frac{k+k'}{2}\xi}\, F(1-i\alpha, 2, ik'\xi),$$

$$I_3 = \int_0^\infty d\eta\, e^{i\frac{k+k'}{2}\eta}\, F(-in, 1, -ik\eta)\,F(\tfrac{1}{2} - i\alpha - in\,1, 1, -ik'\eta),$$

$$I_4 = \int_0^\infty \eta\,d\eta\, e^{i\frac{k+k'}{2}\eta}\, F(-in, 2, -ik\eta)\,F(1-i\alpha-in', 2, -ik'\eta),$$

$$I_5 = \int_0^\infty \eta\,d\eta\, e^{i\frac{k+k'}{2}\eta}\, F(1-in, 2, -ik\eta)\,F(1-i\alpha-in', 2, -ik'\eta)$$

zurückführen.

Diese Integrale konvergieren nicht. Da man aber aus den Bewegungsgleichungen und der Konvergenz der Beschleunigungsmatrixintegrale weiß, daß die entsprechenden Matrixkomponenten existieren, kann man die Integrale durch Verschiebung des Integrationsweges um einen Viertelkreis in der unteren bzw. oberen ξ- bzw. η-Ebene auswerten. Denn für diese Integrale verschwinden bei der Beschleunigungsmatrix die längs dem unendlichen Viertelkreis genommenen Terme, und man kann die

* P. S. Epstein, Phys. Rev. (2) **27**, 695, 1926.

Integrale über die imaginäre ξ- bzw. η-Achse durch Einsetzen der Reihenentwicklungen (4) gliedweise integrieren*. So findet man

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= \int_0^{-i\infty} e^{-i\frac{k+k'}{2}\xi} F(\tfrac{1}{2} - i\alpha, 1, ik'\xi) = \frac{-2i}{k+k'} u^{-1/2+i\alpha}, \\ I_2 &= \frac{-4}{(k+k')^2} u^{-1+i\alpha}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Ferner wird

$$\begin{aligned} I_3 &= \int_0^{+i\infty} d\eta\, e^{i\frac{k+k'}{2}\eta} F(-in, 1, -ik\eta) F\left(\frac{1}{2} - i\alpha - in', 1, -ik'\eta\right) \\ &= \frac{2i}{k+k'} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(-in+s)}{\Gamma(-in)\, s!} F\left(\frac{1}{2} - i\alpha - in', s+1, 1, \frac{2k'}{k+k'}\right) \\ &= \frac{2i}{k+k'} u^{-1/2+i\alpha+in'} \sum_s \frac{\Gamma(-in+s)}{\Gamma(-in)\, s!} \\ &\qquad F\left(\frac{1}{2} - i\alpha - in', -s, 1, \frac{2k'}{k+k'}\right) \\ &= \frac{2i}{k+k'} u^{-1/2+i\alpha+in'} \sum_s \frac{\Gamma(-in+s)}{\Gamma(-in)\, s!\, |\Gamma(\frac{1}{2} - i\alpha - in')|^2} \\ &\quad \cdot \int_0^1 dz\, z^{-1/2-i\alpha-in'} (1-z)^{-1/2+i\alpha+in'} \left(\frac{2k}{k+k'} + \frac{4kk'z}{k^2-k'^2}\right)^s \\ &= \frac{2i}{k+k'} \frac{e^{-\pi n} u^{-1/2+i\alpha+in'}}{|\Gamma(\frac{1}{2} - i\alpha - in)|^2} \int_0^1 dz\, z^{-1/2-i\alpha-in'} \\ &\qquad (1-z)^{-1/2+i\alpha+in'} \left(u + \frac{4kk'z}{k^2-k'^2}\right)^{in} \\ &= \frac{2ie^{-\pi n}}{k+k'} \cdot u^{-1/2+i\alpha+in'+in} F\left(-in, \frac{1}{2} - i\alpha - in', 1, -q\right), \end{aligned} \quad (13)$$

wo

$$q = \frac{4kk'}{(k-k')^2}.$$

Und

$$\left.\begin{aligned} I_4 &= \frac{-4e^{-\pi n}}{(k+k')^2} u^{-1+i\alpha+in'+in} F(-in, 1-i\alpha-in', 2, -q), \\ I_5 &= \frac{+4e^{-\pi n}}{(k+k')^2} u^{i\alpha+in'+in} F(1-in, 1-i\alpha-in', 2, -q). \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

* Den Hinweis auf diesen Kunstgriff verdanke ich Herrn Prof. Pauli, der die Methode für die analoge Rechnung in Polarkoordinaten gebraucht hat.

Daraus wird, unter Benutzung von (11) und $u = \frac{n' - n}{n' + n}$

$$\left.\begin{aligned} |I_\alpha^x| &= \frac{4\pi u^{-3} e^{-\pi n}}{(k+k')^4} \Big| (1 - 2i\alpha - 2in') F(-in, \tfrac{3}{2} - i\alpha - in', 1, -q) \\ &\quad - \Big(1 - 2i\alpha - 2in' + \frac{4inn'}{n+n'}\Big) F(-in, \tfrac{1}{2} - i\alpha - in', 1, -q)\Big|, \\ |I_\alpha^z| &= \frac{32\pi u^{-4} e^{-\pi n}}{a(k+k')^6} \, |F(1 - in, 1 - i\alpha - in', 2, -q)|. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Die Integration über α läßt sich ausführen. Sie führt aber zu unendlichen Reihen — im wesentlichen die, die man direkt erhält, wenn man mit Polarkoordinaten rechnet —, die für numerische Auswertung ungeeignet sind. Wir werden also die Rechnung für drei Spezialfälle durchführen; die Werte der Emission sind dann für beliebige Frequenzen und Geschwindigkeiten durch eine kleine graphische Interpolation erhaltbar. Die drei Fälle sind:

a) $n' \to \infty$. Das entspricht der Kante und ihrer unmittelbaren Nähe. Das Gebiet der Gültigkeit dieser Formeln wird für große Geschwindigkeiten klein. Deshalb betrachten wir auch

b) $n \to 0$. Dadurch können wir die Emission für alle Geschwindigkeiten in dem Frequenzbereich $\nu_0 \leq \nu \leq \frac{7}{8}\nu_0$ bestimmen.

c) $q \to \infty$. Das entspricht dem entgegengesetzten Grenzfall langer Wellen. Aber diese Näherung hat ein viel größeres Anwendungsgebiet, da $1/q$ bis zu Frequenzen $\frac{3}{4}\nu_0$ recht klein bleibt.

Die Kurven lassen sich dann ohne wesentliche Unbestimmtheit von $\nu = 0$ bis $\nu = \nu_0$ ziehen.

a) Für $n' \to \infty$ werden

$$|F(1 - in, 1 - i\alpha - in', 2, -q)| \sim |F(1 - in, 2, 4inz)|,$$

$$\Big|(1 - 2i\alpha - 2in') F\Big(-in, \frac{3}{2} - i\alpha - in', 1, -q\Big)$$

$$- \Big(1 - 2i\alpha - 2in' + \frac{4inn'}{n'+n}\Big) F\Big(-in, \frac{1}{2} - i\alpha - in', 1, -q\Big)\Big|,$$

$$\sim 4n \left|z^{-1} \frac{\partial}{\partial z} z^2 F(-in, 1, 4inz)\right|,$$

wobei $z = 1 + \alpha/n'$. Die Integrale über α müssen dann nur über die Strecke $-n'$ bis 0 genommen werden, und man erhält

$$\left.\begin{aligned} I^z &= 4\pi n Q \vartheta_n, \\ I^x &= \frac{8\pi n^3}{3} Q \chi_n, \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

wo Q durch (2) gegeben ist, und

$$\left.\begin{aligned}\vartheta_n &= \frac{2\pi n}{e^{2\pi n}-1}\int_0^1 d\tau\,\tau^{-2}\left|\frac{\partial}{\partial\tau}\tau^2 F(-in,\,1,\,4in\tau)\right|^2,\\ \chi_n &= \frac{12\pi n}{e^{2\pi n}-1}\int_0^1 d\tau\,.\,\tau\,.\,(1-\tau)\,|F(1-in,\,2,\,4in\tau)|^2.\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Diese sind nicht durch elementare Funktionen darzustellen. Für große Geschwindigkeiten findet man unter Gebrauch von (4)

$$\vartheta_n = 1-\pi n, \qquad \chi_n = 1-\pi n. \tag{18}$$

Für kleine Geschwindigkeiten kann man eine asymptotische Formel für F benutzen. Aber da hier auch ein Parameter groß wird, ist (5) ungültig; nach der Sattelpunktmethode findet man

$$\frac{1}{\tau}\frac{\partial}{\partial\tau}\{\tau^2 F(in,\,1,\,-4i\tau n)\} \sim 2n^2\tau\,F(1+in,\,2,\,-4i\tau n),$$

$$\sim 4in^2\tau\left\{\frac{e^{\pi/2\,n}(4\tau n)^{1-in}}{\Gamma(1-in)\,(1-1/4\tau)^{-in}} - \frac{e^{\pi/2\,n}(4\tau n)^{1+in}}{\Gamma(1+in)\,(1-1/4\tau)^{in}}\right\}.$$

Das ergibt

$$\vartheta_n \approx \frac{3n^2}{8}, \quad \chi_n \approx \frac{3}{4n^2}\left(\ln 4-\frac{3}{4}\right) \sim \cdot\frac{48}{n^2}. \tag{19}$$

Für zwischenliegende Werte von n kann man F mittels (4) berechnen und die Integrale graphisch abschätzen. Die so erhaltene Emission ist

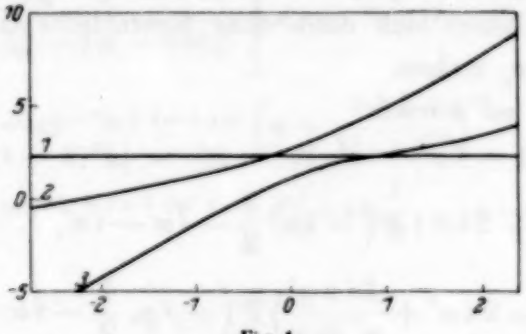


Fig. 1.
Als Abszisse ist $\ln_e n$ aufgetragen. Als Ordinaten sind aufgetragen
1. ln 10
2. ln I^x/Q an der Kante
3. ln I^x/Q - - -

in Fig. 1 aufgetragen, und zwar logarithmisch. Die numerischen Werte der ϑ_n, χ_n sind durch die Formeln

$$\vartheta_n = \frac{3\pi\,(n/2)^3+(1+\pi^2 n^2)^{1/2}}{1+\pi n}, \quad \chi_n = \cdot\frac{1+\pi n^2}{(1+\pi n)\,(1+2n^3)} \tag{20}$$

mit großer Annäherung (innerhalb 10 %) gegeben. Diese stimmen in den zwei Grenzfällen mit (18) und (19) überein und dürften für die Berechnung der Emission in der Nähe der Kante ausreichen.

Wenn $n \to 0$, gelten

$$\left|(1-2i\alpha-2in')\,F\Big(-in,\frac{3}{2}-i\alpha-in',1,-q\Big)\right.$$
$$\left.-\Big(1-2i\alpha-2in'+\frac{4inn'}{n+n'}\Big)F\Big(-in,\frac{1}{2}-i\alpha-in',1,-q\Big)\right| \sim \frac{4nn'}{n+n'},$$

$$|F(-in,\,1-i\alpha-in',\,2,\,-q)|$$
$$\sim |2^{1/2}q^{-1}(\alpha+n')^{-1}(1-\cos\{2(\alpha+n')\ln u\})^{1/2}|.$$

Da

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha\,(e^{\pi\alpha}+e^{-\pi\alpha})^{-1}(e^{\pi\alpha}+e^{-\pi\alpha-2\pi n'})^{-1} = \frac{n'}{1-e^{-2\pi n'}},$$

wird

$$I^z = 4\pi n Q\,\frac{(1-n^2/n'^2)^2}{1-e^{-2\pi n'}}.$$

Also wird an der Kante

$$\frac{\partial \ln I^z}{\partial \ln \nu} = -2. \tag{21}$$

Ferner, da

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\alpha\,\frac{\alpha(\alpha+n')}{(e^{\pi\alpha}-e^{-\pi\alpha})(e^{\pi\alpha}-e^{-\pi\alpha-2\pi n'})} = \frac{n'(1+n'^2)}{6(1-e^{-2\pi n'})}$$

wird, wieder in der Nähe der Kante

$$I^z = \frac{8\pi n^3}{3}\,Q\,\frac{1+1/n'^2}{1-e^{-2\pi n'}}$$

und

$$\frac{\partial \ln I^z}{\partial \ln \nu} = -\frac{1}{n^2} \quad \text{für} \quad n' \to \infty. \tag{22}$$

Trägt man Emission gegen ν/ν_0 auf, so wächst die Tangente an der Kante mit n. Für die parallele Komponente ist sie dreimal so groß wie für die senkrechte.

c) Bis auf Glieder in $1/q$ gilt* für $q \to \infty$

$$\left.\begin{aligned}|I_a^z| &= \frac{4\pi q^{3/2}\delta e^{-\pi n}}{(k+k')^4}\left|\frac{\Gamma(\tfrac{1}{2}-i\alpha-i\delta)\cdot q^{+in}}{\Gamma(\tfrac{1}{2}-i\alpha-in')\,\Gamma(1+in)}+\frac{\Gamma(\tfrac{1}{2}+i\alpha+i\delta)\cdot q^{i\alpha+in'}}{\Gamma(\tfrac{1}{2}+i\alpha+in')\,\Gamma(1-in)}\right|,\\ |I_a^x| &= \frac{32\pi q e^{-\pi n}}{a(k+k')^6}\left|\frac{\Gamma(-i\alpha-i\delta)\cdot q^{in}}{\Gamma(1-i\alpha-in')\,\Gamma(1+in)}+\frac{\Gamma(i\alpha+i\delta\cdot q^{i\alpha+in'}}{\Gamma(1+i\alpha+in')\,\Gamma(1-in)}\right|,\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

* Whittaker und Watson, Modern Analysis, Abs. 14, 51, Cambridge 1920. In der dritten Ausgabe ist die Endformel falsch.

wobei $\delta = n' - n$ ist. Das ergibt

$$I^z = \frac{4\pi Q n}{n+n'} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha$$

$$\frac{1+\cos\{(\alpha+\delta)\ln q + 2\arg\Gamma(\frac{1}{2}+i\alpha+i\delta)+2\arg\Gamma(1+in)+2\arg\Gamma(\frac{1}{2}-i\alpha-in')\}}{(e^{\pi\alpha}+e^{-\pi\alpha})\,(e^{\pi\alpha}+e^{-\pi\alpha-2\pi\delta})},$$

$$I^x = \frac{32\pi Q n^3 n'}{(n'+n)^4} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha$$

$$\frac{1+\cos\{(\alpha+\delta)\ln q + 2\arg\Gamma(i\alpha+i\delta)+2\arg\Gamma(1+in)+2\arg\Gamma(1-i\alpha-in')}{(1+\delta/\alpha)\,(e^{\pi\alpha}-e^{-\pi\alpha})\,(e^{\pi\alpha}-e^{-\pi\alpha-2\pi\delta})}.$$

Diese Integrale lassen sich durch geeignete Verschiebung des Integrationsweges in der oberen bzw. unteren α-Ebene berechnen, wobei die Verschiebung immer so durchzuführen ist, daß auf dem Integrationswege die aus dem cos herrührende Terme im Limes $q \to \infty$ verschwinden. In I^z sind die Residuen, am Pol auf der reellen Achse zu halbieren. So wird, wieder bis auf Glieder in $1/q$:

$$\left.\begin{aligned} I^z &= \frac{4\pi Q n\delta}{(n+n')\,(1-e^{-2\pi\delta})}\,[1+(4nn')^{-1/2}\sin\{\delta\ln q-\gamma\}], \\ I^z &= \frac{16\pi Q n^3 n'\delta}{(n+n')^4\,(1-e^{-2\pi\delta})}\left[\ln\left\{16nn'+\frac{4nn'}{\delta^2}\right\}-2\right]. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Hierbei ist

$$\gamma = 2\arg\{\Gamma(1+in')\,.\,\Gamma(1-in)\,.\,\Gamma(1-i\delta)\}.$$

Diese Größe verschwindet quadratisch in n und δ.

Da nun bei $\nu = \frac{3}{4}\nu_0$, $q = 8$ ist, liefert (24) eine gute Näherung für den größeren Teil des Frequenzbereichs. Dieser Bereich nimmt natürlich für sehr kleine Geschwindigkeiten ab, denn für die Gültigkeit von (23) muß vorausgesetzt werden, daß n/q noch klein sei.

In den Fig. 2 und 3 sind die Punkte bis zu $\frac{3}{4}\nu_0$ aus (24) bestimmt; in der Nähe der Kante gebraucht man (16), (21), (22). Aus diesen Kurven sieht man, daß für $n \leq \frac{1}{4}$ die spektrale Verteilung nicht sehr von der Kramersschen abweicht. Bei kleineren Geschwindigkeiten ist jedoch die Strahlung in der Nähe der Kante verhältnismäßig nun viel größer. Andeutungen eines solchen Effekts scheinen in der Tat von Kulenkampff gefunden worden zu sein*. Diese Anhäufung der Strahlung in

* H. Kulenkampff, Handb. d. Physik XXIII, 450, 1926; auch Ann. d. Phys. (4) **79**, 548, 1922.

der Nähe der Kante hat auch die Folge, daß die mit dicken Platten beobachteten spektralen Verteilungskurven für kleine Spannungen an der Kante steiler ansteigen müssen als nach (1); und das würde den beobachteten Knick erklären können. Diese Meinung ist dadurch gestützt, daß bei gegebener Spannung die Größe des Knickes stark mit wachsender Atomnummer, also wachsendem n, zunimmt*. An den Kurven sieht man ferner,

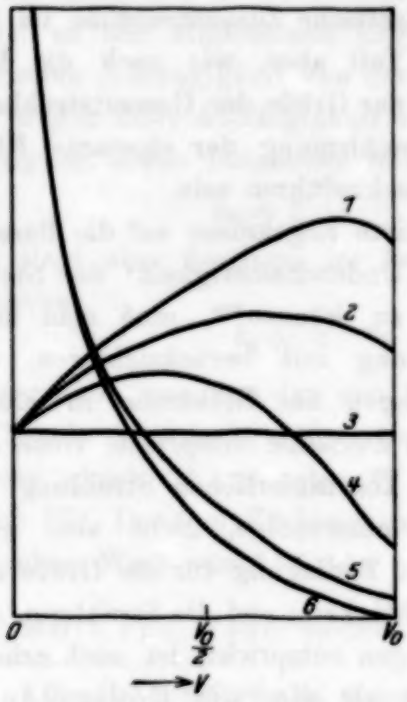


Fig. 2.
Als Ordinaten sind aufgetragen
1. I^z/Q für $n = 1/4$
2. I^z/Q „ $n = \frac{1}{2\pi}$
3. 1
4. I^z/Q „ $n = \frac{1}{8\pi}$
5. I^x/Q „ $n = 1/4$
6. I^x/Q „ $n = 0$

Fig. 3.
Als Ordinaten sind aufgetragen
1. I^z/Q für $n = 2$
2. I^z/Q „ $n = \sqrt{2}$
3. I^z/Q „ $n = 1$
4. I^x/Q „ $n = 2$
5. I^x/Q „ $n = 1$
6. 1

daß die Isochromaten im allgemeinen langsamer mit wachsender Spannung zunehmen müßten als nach der Kramersschen Theorie.

In Fig. 4 ist die Gesamtstrahlung als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit aufgetragen. Da diese von der durch (1) gegebenen stark abweicht, dürfte sie kaum mit der Erfahrung im Bremsspektrum in

* H. Kulenkampff, l. c., S. 455, Abb. 11.

Einklang stehen. In Fig. 5 ist die Polarisation an der Kante aufgetragen. Sie ist durch

$$P = 100 \cdot \frac{I^z - \frac{1}{2} I^x}{I^z + \frac{1}{2} I^x}$$

definiert. Man sieht, daß ihr Wert nie unter 75 fällt; dieser ist sehr viel größer als der, den man bei dicken Schichten in der Röntgenröhre findet*. Die Diskrepanz dürfte zum Teil auf fast elastische Zusammenstöße im Metall, zum Teil aber, wie auch die Diskrepanz in der Größe der Gesamtstrahlung, auf die Abschirmung der atomaren Elektronen zurückzuführen sein.

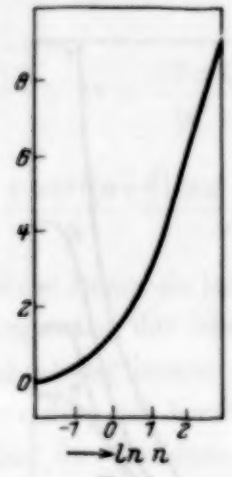


Fig. 4.
Als Ordinate ist aufgetragen

$$\ln_e \left\{ \frac{\int_0^{\nu_0} (I^z + I^x)\, d\nu}{2 Q \nu_0} \right\}$$

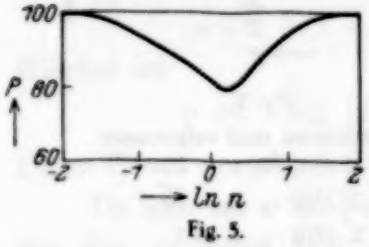


Fig. 5.

Um diese Ergebnisse auf die Berechnung der „Undurchsichtigkeit" der Sterne anwenden zu können**, muß man auch die Strahlung mit berücksichtigen, die dem Einfangen des Elektrons in einem gebundenen Zustande entspricht. Denn die Größe der kontinuierlichen Strahlung ist zwar eine notwendige, nicht aber eine hinreichende Bedingung für die Größe der Undurchsichtigkeit; und die Strahlung, die dem Einfangen entspricht, ist auch erheblich größer als die, die Eddington** diesen Sprüngen zugeschrieben hat. Nach derselben Methode, die wir gebraucht haben, um (9), (10) und (15) abzuleiten, findet man nämlich für die gesamte Intensität der Strahlung, die mit dem Einfangen im n-ten Zustande verknüpft ist:

$$I^z = 4\pi^2 Q R Z^2 N^{-4} \frac{e^{-4n \arctan N/n}}{1 - e^{-2\pi n}} S_1,$$

$$S_1 = \sum_{\alpha=0}^{N-1} \left| (N - \alpha - 1) F\left(-in, 2 + \alpha - N, 1, \frac{-4inN}{(N+in)^2}\right) \right.$$
$$\left. - \left(N - \alpha - 1 - \frac{2inN}{N - in}\right) F\left(-in, 1 + \alpha - N, 1, \frac{-4inN}{(N+in)^2}\right) \right|^2,$$

* H. Kulenkampff, Handb. d. Phys. XXIII, 450, 1926; auch Ann. d. Phys. (4) **79**, 548, 1922.

** A. Eddington, l. c.

für die parallele Komponente und

$$I^z = \frac{64\,\pi^2\,Q\,R\,Z^2\,N^{-2}}{(1+N^2/n^2)^2}\,\frac{e^{-4n\,\mathrm{arc\,tan}\,N/n}}{1-e^{-2\pi n}}\,S_2,$$

$$S_2 = \sum_{\alpha=0}^{N-2}(\alpha+1)\,(N-\alpha-1)\left|F\left(1-in,\,2+\alpha-N,\,2,\,\frac{-4\,i\,n\,N}{(N+in)^2}\right)\right|^2$$

für die senkrechte*. Wiederholt man nun die Eddingtonsche Rechnung, so ist an den allgemeinen Ergebnissen wenig zu ändern. Wegen der expliziten Abhängigkeit von der effektiven Kernladung, die nun auftritt, und wegen ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wächst die Undurchsichtigkeit etwas langsamer mit abnehmender Temperatur. Man findet

$$k_2 \propto T^{-3.2} \quad \text{statt} \quad k_2 \propto T^{-7/2}.$$

Das liegt aber durchaus im Bereich der astronomisch möglichen Verhältnisse:

$$k_2 \propto T^{-5/2} \quad \text{bis} \quad k_2 \propto T^{-7/2}.$$

Ferner kann man nun den von Eddington diskutierten Fall des Eisens in Capella numerisch untersuchen. Dabei hat man die effektive Kernladung gleich 25 zu setzen** und findet für die Undurchsichtigkeit $k_2 = 35$. Der von Eddington auf Grund der Kramersschen Theorie gefundene Wert war 4,95; der astronomisch berechnete Wert ist 53.

Herrn Prof. Pauli möchte ich für manche gute Ratschläge danken.

* Daraus findet man im Grenzfall $N \to \infty$ für die Strahlung pro Frequenzeinheit genau die Formeln (16).

** A. Eddington, l. c., Chap X.

Über die Abhängigkeit der Ionisierungsspannung von der Ordnungszahl.

Von **R. Peierls** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Der Verlauf der Ionisierungsspannung zeigt keine Abweichung von den theoretischen Erwartungen.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit* diskutiert Alexander die Abhängigkeit der Ionisierungsspannung von der Ordnungszahl. Dafür ist typisch das Verhalten in der Nähe der Edelgase, das die Tendenz, abgeschlossene Schalen zu bilden, deutlich erkennen läßt. Z. B. hat die Ionisierungsspannung bei den Edelgasen ausgesprochene Maxima, bei den Alkalien Minima. Das gleiche gilt in geringerem Maße für den Abschluß der Untergruppen einer Schale, die durch die Azimutalquantenzahl charakterisiert werden. Es zeigen sich aber auch Regelmäßigkeiten innerhalb einer solchen „Unterschale", für die der Verlauf von B bis Ne ein typisches Beispiel liefert. Man sieht aus Fig. 1, daß anscheinend die drei ersten Elektronen für sich nochmals eine Untergruppe bilden, und die N-Konfiguration besonders stabil ist. Diese Tatsache soll im folgenden näher untersucht werden.

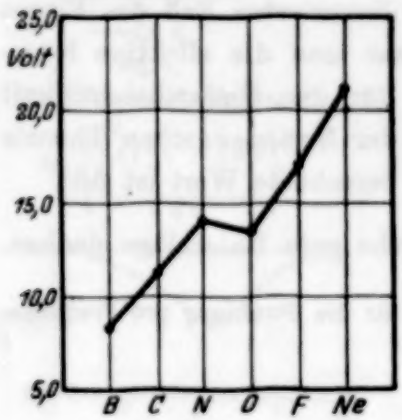


Fig. 1.

Die Bezeichnungsweise von Alexander ist etwas irreführend. Er deutet die Analogie zu den Verhältnissen in der Nähe der Edelgase so, daß die ersten drei 2_s-Elektronen gemeinsam in einem Zustand sitzen, den er L_{II} nennt, und die anderen entsprechend in L_{III}. Das ist weder mit dem Pauliprinzip noch mit den sonstigen Erfahrungen über das Atommodell vereinbar. Man kann aber die Verhältnisse auch erklären, wenn man an der üblichen Auffassung festhält. Bezeichnen wir die drei Quantenzustände, für die $n = 2$, $l = 1$ sind, mit a, b, c, so sind also

* L. M. Alexander, Phil. Mag. (7) 7, 517, 1929.

die Besetzungszahlen des Grundzustands (der, wie man aus den Spektren weiß, der Term höchster Multiplizität ist)*:

	a	b	c
B	1		
C	1	1	
N	1	1	1
O	2	1	1
F	2	2	1
Ne	2	2	2

Maßgebend für die Lage des Grundterms ist die Wechselwirkung der Elektronen, die sich in bekannter Weise in zwei Bestandteile zerlegen läßt: Die Coulombsche Wechselwirkung der $\psi\overline{\psi}$-Wolken und die Austauschenergie. Die erste ist für die Elektronen, die sich in gleichen Zuständen befinden, besonders groß; die Energie wird also von O bis Ne rascher ansteigen als von B bis N. Wir werden mithin für die Wechselwirkungsenergie eine Kurve erwarten, die bei N einen Knick hat. Die Austauschenergie zeigt, wie wir aus der Rechnung sehen werden, zwar auch eine Anomalie an dieser Stelle, doch kann diese im allgemeinen die oben diskutierte nicht kompensieren.

Das Ion hat ein Elektron weniger, dementsprechend tritt in der Kurve für die Ionenenergie der Knick erst bei O auf. Die Differenz beider Kurven ergibt dann etwas, was Fig. 1 ähnlich sehen muß.

Mit Hilfe der Heitler-Delbrückschen Methoden** lassen sich die Energiewerte unter folgenden vereinfachenden Annahmen abschätzen: Die Spinkräfte werden vernachlässigt; die Wechselwirkung der Elektronen wird als klein angesehen und in der Störungsrechnung nur bis zu den Gliedern erster Ordnung mitgenommen. In allen hier auftretenden Fällen gehört zu der betreffenden Darstellung der Permutationsgruppe nur ein Termwert, man erhält also aus der Mittelwertformel direkt den Termwert. Er ist

$$\frac{1}{2^d}\sum_P\sum_\gamma \chi^{(P\gamma)} J_P, \tag{1}$$

wo d die Zahl der Paare von Elektronen in gleichen Niveaus, γ eine Permutation der Untergruppe, die jedes dieser Elektronen auf seinem

* Die drei Zustände a, b, c sind die, die man gewöhnlich durch die Werte $m = -1, 0, 1$ der magnetischen Quantenzahl unterscheidet. Wegen der Richtungsentartung kann man sie aber durch beliebige Linearkombinationen ersetzen, und insbesondere hat es keinen Sinn, zu fragen, in welchem dieser Zustände z. B. das bei B neu hinzukommende Elektron sitzt.

** M. Delbrück, ZS. f. Phys. **51**, 181, 1928. Weitere Literatur dort.

Platze läßt, und $J_P = \int V \psi_E \psi_P d\tau$ ist. P durchläuft alle Nebengruppen. V ist die Wechselwirkungsenergie, ψ_E die ungestörte Produkteigenfunktion. Wegen der Orthogonalität ist nur dann $J_P \neq 0$, wenn P eine Transposition ist. Bezeichnen wir die Eigenfunktionen ohne Wechselwirkung für $n = 1$ mit α, für $n = 2, l = 0$ mit β, $n = 2, l = 1$ mit $\gamma_a, \gamma_b, \gamma_c$, so treten folgende Integrale auf:

$$\left.\begin{aligned}
J_1 &= \int V\alpha(1)^2\alpha(2)^2 d\tau_1 d\tau_2,\\
J_2 &= \int V\alpha(1)^2\beta(2)^2 d\tau_1 d\tau_2,\\
J_3 &= \int V.\alpha(1)^2\gamma_a(2)^2 d\tau_1 d\tau_2 = \int V\alpha(1)^2\gamma_b(2)^2 d\tau_1 d\tau_2 \text{ usw.}\\
J_4 &= \int V\beta(1)^2\beta(2)^2 d\tau_1 d\tau_2,\\
J_5 &= \int V\beta(1)^2\gamma_a(2)^2 d\tau_1 d\tau_2 = \int V\beta(1)^2\gamma_b(2)^2 d\tau_1 d\tau_2 \text{ usw.}\\
J_6 &= \int V\gamma_a(1)^2\gamma_a(2)^2 d\tau_1 d\tau_2,\\
J_7 &= \int V\gamma_a(1)^2\gamma_b(2)^2 d\tau_1 d\tau_2,\\
K_1 &= \int V\alpha(1)\beta(2)\alpha(2)\beta(1) d\tau_1 d\tau_2,\\
K_2 &= \int V\alpha(1)\gamma_a(2)\alpha(2)\gamma_a(1) d\tau_1 d\tau_2,\\
K_3 &= \int V\beta(1)\gamma_a(2)\gamma_a(1)\beta(2) d\tau_1 d\tau_2,\\
K_4 &= \int V\gamma_a(1)\gamma_b(2)\gamma_b(1)\gamma_a(2) d\tau_1 d\tau_2.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Auswertung von Formel (1) unter Benutzung der Schurschen Formeln für die Charaktere liefert*, da die vollständigen Partitiones

H	1	C	2 + 2 + 1 + 1
He	2	N	2 + 2 + 1 + 1 + 1
Li	2 + 1	O	2 + 2 + 2 + 1 + 1
Be	2 + 2	F	2 + 2 + 2 + 2 + 1
B	2 + 2 + 1	Ne	2 + 2 + 2 + 2 + 2

sind, wenn wir noch mit E_1 beziehungsweise E_2 die Wasserstoffenergie in der K- und L-Schale bezeichnen:

H	E_1
He	$2E_1 \quad J_1$
Li	$2E_1 + E_2 + J_1 + 2J_2 \quad -K_1$
Be	$2E_1 + 2E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 \quad -2K_1$
B	$2E_1 + 3E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 + 2J_3 + 2J_5 \quad -2K_1 - K_2 - K_3$
C	$2E_1 + 4E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 + 4J_3 + 4J_5 + J_7 \quad -2K_1 - 2K_2 - 2K_3 - K_4$
N	$2E_1 + 5E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 + 6J_3 + 6J_5 + 3J_7 \quad -2K_1 - 3K_2 - 3K_3 - 3K_4$
O	$2E_1 + 6E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 + 8J_3 + 8J_5 + 5J_7 + J_6 \quad -2K_1 - 4K_2 - 4K_3 - 3K_4$
F	$2E_1 + 7E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 + 10J_3 + 10J_5 + 8J_7 + 2J_6 - 2K_1 - 5K_2 - 5K_3 - 4K_4$
Ne	$2E_1 + 8E_2 + J_1 + 4J_2 + J_4 + 12J_3 + 12J_5 + 12J_7 + 3J_6 - 2K_1 - 6K_2 - 6K_3 - 6K_4$

* Die direkte Auswertung von (1) wird mit wachsendem Z immer zeitraubender und dürfte sich für $Z > 10$ kaum noch lohnen. Dagegen sieht man aus dem regelmäßigen Bau von (3), daß Gesetzmäßigkeiten bestehen, die sicher die Berechnung sehr zu vereinfachen gestatten.

Diese Konstanten hängen natürlich noch von der Ordnungszahl ab. Es ist zunächst $E_2(Z) = \frac{1}{4} E_1(Z) = \frac{1}{4} E_1(1) \cdot Z^2$. Ferner hängen die ungestörten Eigenfunktionen nur von r/Z ab, wie man leicht aus der Schrödingergleichung sieht, daher sind die Integrale sämtlich proportional Z. Bezeichnen wir mit den Konstanten jetzt die Werte für $Z = 1$, so wird die Energie des Atoms im Grundzustand bis auf einen Faktor Z*:

	E_1	E_2	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	K_1	$(K_2 + K_3)$	K_4
H	1											
He	4		1									
Li	6	3	1	2						− 1		
Be	8	8	1	4		1				− 2		
B	10	15	1	4	2	1	2			− 2	− 1	
C	12	24	1	4	4	1	4		1	− 2	− 2	− 1
N	14	35	1	4	6	1	6		3	− 2	− 3	− 3
O	16	48	1	4	8	1	8	1	5	− 2	− 4	− 3
F	18	63	1	4	10	1	10	2	8	− 2	− 5	− 4
Ne	20	80	1	4	12	1	12	3	12	− 2	− 6	− 6

Für das Ion entsprechend:

	E_1	E_2	J_1	J_2	$J_3 + J_5$	J_4	J_6	J_7	K_1	$K_2 + K_3$	K_4
He^+ . . .	2										
Li^+ . . .	6		1								
Be^+ . . .	8	4	1	2					− 1		
B^+	10	10	1	4		1			− 2		
C^+	12	18	1	4	2	1			− 2	− 1	
N^+	14	28	1	4	4	1		1	− 2	− 2	− 1
O^+	16	40	1	4	6	1		3	− 2	− 3	− 3
F^+	18	54	1	4	8	1	1	5	− 2	− 4	− 3
Ne^+ . . .	20	70	1	4	10	1	2	8	− 2	− 5	− 4

Also die Ionisierungsspannung (bis auf den Faktor Z):

	E_1	E_2	J_1	J_2	$J_3 + J_5$	J_4	J_6	J_7	K_1	$K_2 + K_3$	K_4
H	1										
He	2		1								
Li		3		2					− 1		
Be		4		2		1			− 1		
B		5			2					− 1	
C		6			2			1		− 1	− 1
N		7			2			2		− 1	− 2
O		8			2		1	2		− 1	
F		9			2		1	3		− 1	− 1
Ne		10			2		1	4		− 1	− 2

* Die folgenden Tabellen sind so zu lesen, daß man die oben angegebenen Energiegrößen mit den Faktoren der betreffenden Zeile multipliziert und addiert.

Bezeichnet man die Werte der Ionisierungsspannung für H mit V_H usw. und setzt zur Abkürzung

$$2(J_3 + J_5) - (K_2 + K_3) = A,$$
$$J_7 - K_4 = B,$$
$$2J_7 + J_6 = C,$$
$$2J_3 - K_1 = D,$$

so kommt man leicht auf folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
V_H &= 4E_2, \\
\tfrac{1}{2}V_{He} &= 8E_2 + J_2, \\
\tfrac{1}{3}V_{Li} &= 3E_2 + D, \\
\tfrac{1}{4}V_{Be} &= 4E_2 + D + J_2, \\
\tfrac{1}{5}V_B &= 5E_2 + A, \\
\tfrac{1}{6}V_C &= 6E_2 + A + B, \\
\tfrac{1}{7}V_N &= 7E_2 + A + 2B, \\
\tfrac{1}{8}V_O &= 8E_2 + A + C, \\
\tfrac{1}{9}V_F &= 9E_2 + A + B + C, \\
\tfrac{1}{10}V_{Ne} &= 10E_2 + A + 2B + C.
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Wir interessieren uns für den Verlauf von B bis Ne. Um die umständliche Berechnung der Integrale (2) zu vermeiden, eliminieren wir A, B, C aus den letzten sechs Gleichungen (3); es bleibt

$$\tfrac{1}{6}V_C - \tfrac{1}{5}V_B = \tfrac{1}{7}V_N - \tfrac{1}{6}V_C$$
$$= \tfrac{1}{9}V_F - \tfrac{1}{8}V_O = \tfrac{1}{10}V_{Ne} - \tfrac{1}{9}V_F. \quad (4)$$

Benutzen wir die Werte für die Ionisierungsspannung nach einer Zusammenstellung von Rolla und Piccardi* und entnehmen einer Arbeit von Turner** einen verbesserten Wert für V_F, so sind die Potentiale:

B	C	N	O	F	Ne
8,34	11,3	14,49	13,56	17,4	21,47

Prüfen wir die Gültigkeit von (3):

$$\tfrac{1}{6}V_C - \tfrac{1}{5}V_B = 0{,}17,$$
$$\tfrac{1}{9}V_F - \tfrac{1}{8}V_O = 0{,}24;\ \tfrac{1}{10}V_{Ne} - \tfrac{1}{9}V_F = 0{,}22;\ \tfrac{1}{6}V_C - \tfrac{1}{5}V_B = 0{,}23.$$

Es besteht also gute Übereinstimmung; die Fehler von etwa 2 % liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

---

* L. Rolla und G. Piccardi, Phil. Mag. (7) 7, 286, 1929.
** L. A. Turner, Phys. Rev. (2) 32, 727, 1929.

Wir sehen daraus folgendes:

1. Die Theorie liefert das regelmäßige Verhalten in den beiden Hälften der 2_2-Schale. Wie groß der Sprung 3 B — C zwischen N und O ist, kann man nicht angeben, ohne die Integrale K_4, J_6 und J_7 auszuwerten. Man sieht aber, daß jedenfalls ein solcher Sprung im richtigen Sinn vorhanden sein muß, und es besteht kein Grund, daran zu zweifeln, daß auch hier Übereinstimmung besteht. Man darf also sagen, daß das Verhalten der Ionisierungsspannung gerade eine Bestätigung unserer Auffassung und keineswegs einen Anlaß zu einer Modifikation nach Alexander liefert.

2. Obwohl die Wechselwirkungsenergie der Elektronen von der gleichen Größenordnung wird wie die Wirkung des Kerns, gelangt man noch zu einer befriedigenden Näherung, wenn man sie als kleine Störung behandelt.

Anmerkung bei der Korrektur: Der in Anm *, S. 740, erwähnte Zusammenhang ermöglicht in der Tat eine vereinfachte Auswertung, die demnächst auf die übrigen Teile des periodischen Systems angewandt werden soll.

Über die Lichtzerstreuung in Quarz und festen amorphen Stoffen, welche die Gruppe SiO_2 enthalten.

Von **E. Gross** und **M. Romanova** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. April 1929.)

Es wurden Streuspektren von Quarz, Quarzglas und Glas (Kron und Flint) untersucht. In Quarzglas und Glas ist eine verschobene Lichtzerstreuung beobachtet worden. Beim Quarz sind außer den schon bekannten noch schwache, λ 19,9 und 8,2 μ entsprechende, und sehr schwache, λ 31,3, 19,0, 17,1, 15,8, 13,4, 10,6, 9,8 μ entsprechende, verschobene Linien aufgefunden worden. Es hat sich gezeigt, daß bei amorphen, die Gruppe SiO_2 enthaltenden Stoffen die für kristallinischen Quarz eigentümlichen Linien als verwaschene Streifen auftreten.

In gasförmigen, flüssigen und festen Stoffen ist vielfach außer der klassischen Lichtzerstreuung auch eine Zerstreuung mit Veränderung der Wellenlänge — verschobene Lichtzerstreuung — beobachtet worden. Untersuchungen in festen Stoffen sind mit Erfolg für die kristallinischen Substanzen Eis, Quarz, Kalkspat durchgeführt worden. Amorphe feste Stoffe wurden auch untersucht, doch sind die Ergebnisse unbestimmt und widerspruchsvoll. So schreibt Raman schon in seiner ersten Mitteilung* und auch weiter**, daß er bei optischem Glas verwaschene Streifen beobachtet hat, doch gibt er, soweit uns bekannt ist, keine näheren Angaben darüber. Pringsheim und Rosen*** teilen dagegen mit, daß sie im amorphen Quarz trotz großer Aufnahmezeiten keine Spur von verschobener Strahlung beobachten konnten, während in kristallinischem Quarz bei derselben Aufnahmezeit der Effekt mit großer Intensität auftrat.

Zahlreiche Untersuchungen der verschobenen Lichtzerstreuung sowie auch unmittelbare Beobachtungen im Ultrarot haben gezeigt, daß einige in verschiedenen chemischen Verbindungen enthaltene Atomgruppen, wie z. B. CO_3, OH, CH_3 usf., in der Verbindung ihre Eigentümlichkeit bewahren und dieselben ultraroten Schwingungen entsprechende, für die betreffenden Gruppen charakteristische verschobene Linien aufweisen. Verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften kristallinischer und amorpher Silikate lassen vermuten****, daß die Gruppe SiO_2 ihre Individualität in hohem Maße bewahrt. Es ist bekannt, daß die ultraroten Eigenschwingungen des Quarzglases denjenigen des Quarzes sehr nahe

* C. V. Raman, Indian Journ. of Phys. **2**, 387, 1928.
** C. V. Raman und K. S. Krishnan, ebenda **2**, 398, 1928.
*** P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.
**** R. Sosman, Journ. Franklin Inst., Dezember 1922, S. 741.

sind *. Andere Silikate weisen nahezu dieselben Maxima der selektiven Reflexion und Absorption auf **.

Danach ist zu erwarten, daß beim amorphen Quarz sowie auch bei anderen amorphen, die Gruppe SiO_2 enthaltenden Stoffen, die dieser Gruppe eigentümlichen verschobenen Linien zu beobachten sind. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, die Versuche mit festen amorphen Stoffen zu wiederholen und die Lichtzerstreuung im Quarzglas und im optischen Glas zu untersuchen.

Die Anordnung war bei diesen Untersuchungen die gewöhnlich benutzte. Das Licht einer mit 200 Watt belasteten Quecksilberbogenlampe von Heraeus wurde mittels eines Glaskondensors auf das untersuchte Objekt konzentriert. Das normal zum auffallenden Strahlenbündel zerstreute Licht wurde mittels eines Glasspektrographen von Steinheil mit der Öffnung $F:4{,}5$ auf Monarch- und Iso-Zenith-Platten von Ilford photographiert. Ausgemessen wurden hauptsächlich die λ 4358 Å angehörigen verschobenen Linien, intensive Linien auch bei λ 4047 Å. Bei amorphen Stoffen konnten nur diejenigen Linien untersucht werden, deren entsprechende ultrarote Wellenlängen zwischen 8 und 70 μ liegen. Die geringe Dispersion des benutzten Spektrographen erlaubte nicht, Linien zu unterscheiden, welche einer größeren Wellenlänge als 70 μ entsprechen, da die unverschobene Linie wegen der starken Molekularzerstreuung bei amorphen Stoffen auf den Spektrogrammen sehr verbreitert war. In Spektralbezirken, die den ultraroten Wellenlängen unterhalb 8 μ entsprechen, waren wie beim Quarz so auch bei amorphen Stoffen Spuren von verschobenen Linien zu bemerken, doch waren sie bei den benutzten Aufnahmezeiten so schwach, daß sie nicht ausgemessen werden konnten.

Kristallinischer Quarz. Zum Vergleich mit den Spektren von amorphen Stoffen wurde das an kristallinischem Quarz zerstreute Licht photographiert. Die Zerstreuung des Lichtes mit Veränderung der Wellenlänge haben an Quarz Landsberg und Mandelstam ***, Pringsheim und Rosen ****, Krishnan †, Rao ††, Wood ††† und Cabannes †††† beobachtet. Bei einer Exposition von etwa 120 Stunden

* Siehe z. B. O. Reinkober, Ann. d. Phys. **34**, 343, 1911.

** W. Coblentz, Supplementary investigations of infra-red spectra. Parts V, VI, VII. Publ. Carnegie Inst. Washington **97**, 65, 1908.

*** Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928.

**** P. Pringsheim und B. Rosen, l. c.

† K. S. Krishnan, Nature **122**, 477, 1928.

†† R. Rao, Indian Journ. of Phys. **3**, 123, 1928.

††† R. Wood, Phil. Mag. (7) **6**, 729, 1928.

†††† J. Cabannes, C. R. **188**, 249, 1929.

erschienen sämtliche dem Spektralgebiet 8 bis 80 μ entsprechende Linien, die von den genannten Forschern schon beobachtet wurden*. Außer diesen intensiveren verschobenen Linien konnten noch schwache, λ 19,9 und 8,2 μ und sehr schwache, λ 31,3, 19,0, 17,1, 15,8, 13,4, 10,6, 9,8 μ entsprechende Linien beobachtet werden. Soweit uns bekannt ist, sind einige von diesen Frequenzen im Ultrarot noch nicht beobachtet worden. Die Linien λ 48, 24,7, 12,5, 9,3 μ, insbesondere λ 48 μ, sind breiter als die anderen. Die λ 9,3 μ entsprechende Linie scheint doppelt zu sein. In der ersten Spalte der Tabelle 1 sind alle von uns bei kristallinischemQuarz beobachteten Linien und ihre angenäherten Intensitätswerte angeführt. Die Intensität der schwächsten Linien ist in der Tabelle mit „0" bezeichnet. Die Messungen für diese Linien konnten nur mit beträchtlichen Fehlern durchgeführt werden.

Amorpher Quarz. Wir hatten zwei Stücke amorphen Quarzes $4 \times 4 \times 2$ und $3 \times 3 \times 2\,cm^3$ zu unserer Verfügung und beide zeigten bei genügender Exposition deutliche verschobene Lichtzerstreuung. Die von uns für amorphen Quarz erhaltenen Spektrogramme wiesen einen bedeutenden Unterschied gegenüber den für kristallinischen Quarz auf. Statt scharfer Linien des kristallinischen Quarzes treten hier breite verwaschene Streifen auf. Die intensivsten von ihnen sind in den angeführten Aufnahmen (Fig. 1) deutlich zu erkennen. Bei einer Aufnahmezeit von 60 Stunden wurden bei amorphem Quarz verschobene Linien beobachtet, die in der zweiten Spalte der Tabelle 1 zusammengestellt sind. Der λ 20 bis 31 μ entsprechende Streifen ist der intensivste: er zeigt vier Maxima bei λ 20, 22,5, 27 und 31 μ; weiter folgen, nach der Intensität geordnet, die Streifen 12,0 bis 12,5, 9,2 bis 9,7, 8,1 bis 8,4 μ, außerdem sind einzelne Maxima bei 13,5, 15,0, 16,0, 38 und 47 μ zu erkennen. Die Messungen konnten wegen der Verwaschenheit der Streifen besonders bei schwachen Linien nicht genau ausgeführt werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Intensitätswerte J wurden aus den Schwärzungen geschätzt und konnten nur näherungsweise bestimmt werden, da zu diesem Zwecke Linien verschiedener Spektrogramme miteinander verglichen werden mußten.

* Im Spektralgebiet, wo Krishnan (l. c.) λ 94 und 118 μ entsprechende Linien gefunden hat, haben wir schwache, λ 140 μ und sehr schwache, λ 99 und 120 μ entsprechende Maxima beobachtet, konnten sie aber bei der benutzten Dispersion nicht sicherstellen.

Das ultrarote Spektrum des amorphen Quarzes haben Coblentz*, Reinkober**, Rubens***, Liebisch und Rubens**** und Schaefer und Schubert† untersucht. Sie geben Maxima der selektiven Reflexion bei 8,3, 8,9, 12,6, 14,6, 21,2 und 26,8 μ an. Einem jeden dieser Maxima entspricht ein Maximum im Streuspektrum, doch gibt es im letzteren auch solche Maxima, denen entsprechende im Ultrarot bisher nicht bekannt waren. Das Spektrum des amorphen Quarzes zeigt, wie auch zu erwarten war, große Ähnlichkeit mit dem des kristallinischen Quarzes. Entsprechend einer jeden intensiven verschobenen Linie des kristallinischen Quarzes findet man im Spektrum des amorphen Quarzes ein Maximum bei derselben Wellenlänge. Der Unterschied besteht aber darin, daß die Linien des kristallinischen Quarzes, wie schon erwähnt, scharf, diejenigen des amorphen Quarzes verwaschen sind und zuweilen in breite Streifen zusammenfließen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen im Ultrarot: die Maxima der selektiven Reflexion sind beim amorphen Quarz viel breiter als beim kristallinischen. Diese Verbreiterung ist wohl dadurch zu erklären, daß die Gruppe SiO_2 sich im amorphen Quarz nicht in so überall gleichen Verhältnissen befindet wie im Quarzgitter.

Es ist noch zu bemerken, daß die Intensitätsverteilung auf die verschiedenen verschobenen Linien beim amorphen Quarz von der beim kristallinischen Quarz ein wenig verschieden ist.

Optisches Glas. Wir haben zwei Stücke russischen optischen Glases untersucht. Das eine war ein Borosilikatkron $n_D = 1{,}5165$, $\nu = 64{,}0$, das andere ein Flint $n_D = 1{,}6235$, $\nu = 35{,}9$. Bei Belichtung mit einem Quecksilberbogen war eine schwache Fluoreszenz in einem weiten Spektralgebiet zu beobachten. Die Fluoreszenz erstreckte sich auch auf das untersuchte Spektralgebiet λ 4916 bis 4358 Å und war doch so intensiv, daß sie die Beobachtung der verschobenen Strahlung unmöglich machte. Es zeigte sich jedoch, daß diese Fluoreszenz hauptsächlich durch Linien unterhalb 4047 Å hervorgerufen wird. Bei Einschaltung eines Lichtfilters, das diese Linien bedeutend schwächt, wurde die Fluoreszenz so gering, daß die Beobachtung möglich wurde. Bei großen Aufnahmezeiten machte sie sich jedoch störend bemerkbar. Die

* W. Coblentz, l. c. S. 22.
** O. Reinkober, l. c.
*** H. Rubens, Sitzungsber. Berlin. Akad. 1916, S. 1280—1293.
**** T. Liebisch und H. Rubens, ebenda 1919, S. 198—219; 876—900.
† Cl. Schaefer und M. Schubert, ZS. f. Phys. 7, 313, 1921.

beiden Glasstücke zeigten eine bedeutende klassische Lichtzerstreuung, besonders stark beim Flint.

Von allen von uns untersuchten Stoffen war beim Kron die Intensität der verschobenen Linien am kleinsten. Zur Erreichung einer mit der beim amorphen Quarz vergleichbaren Intensität der verschobenen Linien war eine Exposition von 120 Stunden erforderlich. Beim Flint erschienen unter denselben Versuchsbedingungen deutliche Linien schon bei einer Exposition von 24 Stunden. In Tabelle 1, Spalte 4 und 5, sind den

Tabelle 1. λ in μ*.

Kristallinischer Quarz			Amorpher Quarz			Glas	Kronglas		Flintglas	
Ultrarot	Streuung		Ultrarot	Streuung		Ultrarot	Streuung		Streuung	
λ**	λ	J	λ**	λ	J	λ***	λ	J	λ	J
78****	80,0	15	—	—	—	—	—	—	—	—
—	48,4	15	—	47	2	—	48	1	48	1
38****	37,9	4	—	38	2	—	37	1	38	1
—	31,3	0	—	31		—	30	1	31	1
27,5	27,9	4	26,8	27	5	—	26	1	27	1
26,0	24,7	4				—				
21,0	21,6	30	21,2	22,5		—	19,5—22	3	22	3
19,7	19,9	1		20		—			19,5	
—	19,0	0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	17,1	0	—	—	—	—	—	—	17,0	1
—	15,8	0	—	16,0	2	—	16,0	2	—	—
14,55	14,4	2	14,6	15,0	1	—	15,0	1	15,0	1
13,1; 13,3	13,4	0	—	13,5	0	—	13,5	0	13,5	2
12,52	12,5	4	12,6	12,0—12,5	5	—	12,0—12,5	1	12,5	
—	10,6	0	—	—	—	—	10,2	1	10,3	6
—	9,8	0	8,90	9,2—9,7	2	9,7	9,6	3	9,5	6
9,05; 9,20	9,3	3				9,2—9,3	9,2		—	—
8,7; 8,90	8,6	4	8,30	8,1—8,4	2	8,6—8,8	8,4—8,8	1	8,8	2
8,4	8,2	1							8,4	

von uns beim Kron und Flint beobachteten verschobenen Linien und Streifen entsprechende ultrarote Wellenlängen in μ angegeben. Die intensivsten Linien liegen hier in demselben Gebiet wie beim amorphen Quarz. Beim Kron sind es die Streifen 19,5 bis 22 μ und ein Streifen mit zwei Maxima bei 9,2 und 9,6 μ. Beim Flint ein Streifen mit den Maxima bei 19,5 und 22 μ, einer mit den Maxima 12,5 und 13,5 μ und

* Die Klammern in der Tabelle 1 bedeuten, daß die Maxima nur andeutungsweise voneinander getrennt sind.

** Nach O. Reinkober, l. c. und T. Liebisch und H. Rubens, l. c.

*** Nach W. Coblentz, l. c.

**** Unlängst von M. Czerny gefunden. ZS. f. Phys. **53**, 317, 1929.

zwei Maxima (die intensivsten) bei 9,5 und 10,3 μ (in der Reproduktion sind die einzelnen Maxima nicht getrennt zu sehen)*.

Coblentz** hat bei Glas folgende Maxima der selektiven Reflexion im Ultrarot beobachtet: 8,6 bis 8,8 μ, 9,2 bis 9,3 μ und 9,7 μ. Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß diesen Maxima entsprechende verschobene Linien wie beim Flint so auch beim Kron auftreten. Außerdem kommen aber noch solche Maxima zum Vorschein, welche keiner der bisher bekannten ultraroten Frequenzen entsprechen. Wie auch beim amorphen Quarz, liegen alle Maxima des Streuspektrums von Flint und Kron bei nahezu denselben Wellenlängen wie bei kristallinischem Quarz. Trotzdem die chemische Zusammensetzung des Glases kompliziert ist und es außer der Kieselsäure viele andere Atomgruppen enthält, konnten wir im Spektrum der Gläser in dem von uns untersuchten Spektralgebiet (8 bis 70 μ) keine Linien beobachten, die nicht der Gruppe SiO_2 zugeordnet werden konnten.

Auffallend ist jedoch, daß die Maxima 9,5 und 10,3 μ beim Flint viel intensiver sind als bei anderen von uns untersuchten Stoffen, und man könnte vermuten, daß diese Maxima vielleicht anderen Bestandteilen des Flintglases angehören. Dies veranlaßte uns, die Streuung auch an schwerem Flint ($n_D = 1{,}736$, $\nu = 28{,}2$), das viel weniger SiO_2 enthält, zu untersuchen. Es zeigte sich, daß in diesem Falle die Maxima 9,5 und 10,3 μ viel schwächer und noch verwaschener sind. Danach scheinen diese Maxima doch mit der Gruppe SiO_2 verknüpft zu sein. Beim Kron sind die Streifen im Vergleich zu Flint sehr breit und verwaschen. Bei 20 und 9 μ, wo beim Kron die intensivsten Streifen liegen, können beim Flint einzelne Maxima unterschieden werden. Die Verstärkung der Intensität der Maxima bei 10 μ und größere Schärfe der Streifen beim Flint ist in den beigefügten Photographien (Fig. 1) deutlich zu erkennen. Die Aufnahmen der Streuspektren der amorphen Stoffe sind bei nahezu denselben Versuchsbedingungen bei einer Exposition von 60 Stunden, diejenige des kristallinischen Quarzes von 120 Stunden ausgeführt. Vorläufig läßt sich nicht entscheiden, ob diese Verstärkung der Intensität sowie auch die größere Schärfe aller Maxima beim Flint im Vergleich zu Kron durch andere Bestandteile des Glases bedingt sind, wie es

* Bei kurzer Exposition haben wir die Anwesenheit der intensivsten Maxima auch beim Flintglas von der Firma Schott geprüft.

** W. Coblentz, Investigations of infra-red spectra, Parts III, IV. Publ. Carnegie Inst. Washington **65**, 65, 87, 1906.

Dreisch* bei Absorption des Glases im ultraroten Spektralgebiet λ 2,5 — 4,5 μ beobachtet hat, oder dafür andere Ursachen maßgebend sind.

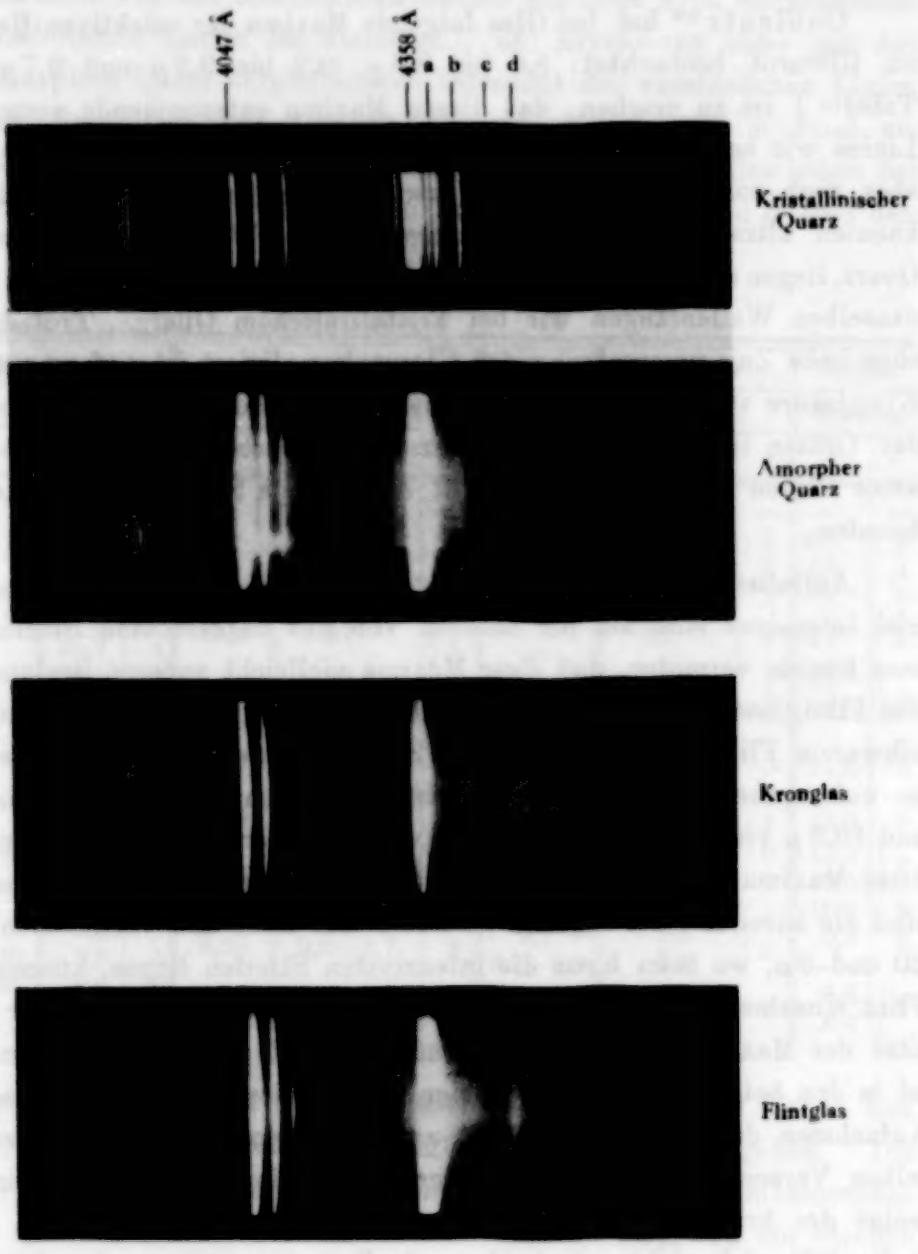


Fig. 1.
Die Streuspektren der die Gruppe SiO_2 enthaltenden Stoffe.
a die λ 48,4 μ entsprechende verschobene Linie
b die λ 21,6 μ " " "
c die λ 12,5 μ " " "
d die λ 9,3 und 8,6 μ " " "

Da in amorphen Silikaten dieselben verschobenen Linien auftreten wie bei kristallinischem Quarz, so könnte man daran zweifeln, ob die von

* Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **42**, 428, 1927.

uns untersuchten amorphen Stoffe tatsächlich amorph sind, oder ob sie kleine Kristalle enthalten, welche die beobachtete verschobene Lichtzerstreuung bedingen. Die Untersuchungen des Glases und des amorphen Quarzes mit Röntgenstrahlen* zeigen jedoch, daß diese Stoffe keine kristallinische Struktur haben**. Auch die Breite und Unschärfe der von uns beobachteten verschobenen Linien macht es wahrscheinlich, daß wir die Zerstreuung an der im amorphen Zustande befindlichen Gruppe SiO_2 beobachtet haben.

Wenn es richtig ist, daß die amorphen Stoffe gar keine Kristalle enthalten, so ist zu erwarten, daß die für das Gitter charakteristischen Frequenzen im Streuspektrum dieser Stoffe nicht auftreten werden. Die Tatsache, daß alle von uns an kristallinischem Quarz im Spektralgebiet 8 bis 70 μ beobachteten verschobenen Linien, sowie auch die Reflexionsmaxima im Ultrarot, auch bei amorphen Silikaten auftreten, scheint somit darauf hinzuweisen, daß es in diesem Gebiet keine dem Gitter eigentümliche Frequenzen gibt. Auffallend ist dabei, daß die beim kristallinischen Quarz sehr intensive verschobene Linie 48 μ bei amorphen Silikaten schwach ist. Ob diese Schwächung durch die verminderte Wahrscheinlichkeit der verschobenen Lichtzerstreuung für diese Frequenz bei amorphen Stoffen bedingt ist, oder ob diese Frequenz dem Kristallgitter eigentümlich ist und die Zerstreuung an den etwa doch vorhandenen kleinen Kristallgebilden stattfindet, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Möglich ist es aber auch, daß die verschobene Lichtzerstreuung, welche den dem Kristallgitter eigentümlichen Frequenzen entspricht, überhaupt nicht auftreten kann. Darauf scheint ihre Abwesenheit bei Steinsalz hinzuweisen***. Dies wird sich nur dann entscheiden lassen, wenn bekannt sein wird, welche ultraroten Frequenzen dem Kristallgitter des Quarzes und welche den das Gitter zusammensetzenden Atomgruppen eigentümlich sind.

Wegen der geringen Dispersion des benutzten Spektrographen konnte nicht entschieden werden, ob die bei kristallinischem Quarz beobachteten, den ultraroten Eigenschwingungen 80, 94 und 118 μ entsprechenden ver-

---

* P. Scherrer in Zsigmondy, Kolloidchemie 1920, S. 408; G. Jauncey, Phys. Rev. **20**, 405, 1922; R. Wyckoff und G. Morey, Journ. Soc. Glass Technol. **9**, 265, 1925; N. Seljakow, L. Strutinski und A. Krasnikow, ZS. f. Phys. **33**, 53, 1925; R. Sosman, The properties of silica 1927, S. 227.

** Es ist nicht anzunehmen, daß die von uns untersuchten Quarzglasstücke und Glasstücke eine Ausnahme bilden.

*** Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 776, 1928; R. Wood, Phil. Mag. (7) **6**, 743, 1928.

schobenen Frequenzen auch bei amorphen Stoffen auftreten*. Diese Eigenschwingungen werden nach den Untersuchungen von Rubens und Hertz** dem Gitter zugeschrieben***. Die ihnen entsprechenden verschobenen Frequenzen bei amorphen Silikaten beabsichtigen wir mit einem Spektrographen mit größerer Dispersion zu untersuchen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. D. Roschdestwensky für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, März 1929.

---

* Soweit man unseren Spektrogrammen doch entnehmen kann, scheint die λ 80 μ entsprechende, bei kristallinischem Quarz sehr intensive Linie bei amorphen Silikaten zu fehlen oder jedenfalls sehr schwach zu sein.

** H. Rubens und G. Hertz, Sitzungsber. Berl. Akad. 1912, S. 256.

*** P. Ewald, Naturwissensch. **10**, 1057, 1922.

Zur Messung der magnetischen Permeabilität von Eisendrähten bei Hochfrequenz in der Wheatstoneschen Brücke.

Von **K. Kreielsheimer** in Darmstadt.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1929.)

Es wird eine Methode ausgearbeitet, den Hochfrequenzwiderstand von Eisendrähten, aus dem sich die magnetische Permeabilität berechnen läßt, durch direkte Brückenmessung zu ermitteln. Die Methode wird zunächst durch Messungen an einem Kupferdraht geprüft. Die Permeabilitätsbestimmung wird an einem Beispiel gezeigt. Der Fehler beträgt in diesem Falle ± 1,7%.

I. Einleitung.

Die Mannigfaltigkeit des bei der Untersuchung der magnetischen Permeabilität in Wechselfeldern benutzten Materials, die Verschiedenartigkeit der Methoden, der Umfang des zu untersuchenden Frequenzbereiches, der Einfluß der Kurvenform und der Amplitude der elektrischen Schwingungen und der Dimensionen des untersuchten Eisens haben zahlreiche Arbeiten zur Folge gehabt.

Zusammenfassend haben die bisherigen Untersuchungen, deren Ergebnisse im einzelnen sich oftmals widersprechen, gezeigt, daß die Permeabilität mit wachsender Frequenz abnimmt und schließlich bei langen Wärmestrahlen unabhängig von der Feldstärke dem Wert 1 zustrebt. Um den Permeabilitätsverlauf für einen großen Frequenzbereich genauer verfolgen zu können, hat Arkadiew* die für die Anfangspermeabilität von ihm und seinen Schülern gefundenen Werte zusammengestellt und einen komplizierten Kurvenverlauf (magnetisches Spektrum) gefunden. Quantitativ wie auch qualitativ sind Abweichungen von dem von Arkadiew gegebenen Diagramm festgestellt worden. Während Wwedensky und Theodortschik** bei mehreren und nach verschiedenen Methoden untersuchten Eisendrähten ein scharf ausgeprägtes Maximum zwischen zwei Minimas bei einer Wellenlänge von etwa 100 m finden und entsprechende Verhältnisse auch bei Stahl- und Nickeldrähten feststellen, ergibt eine Wiederholung der Versuche durch Wait*** eine erheblich größere Konstanz der Permeabilität. Messungen, die

* W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.

** B. Wwedensky und K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922; Phys. ZS. **24**, 216, 1923.

*** G.R. Wait, Phys. Rev. **28**, 884. 1926.

Alexanderson* bis zu $2 \cdot 10^5$ Hertz durchführte, ergaben bei dieser Frequenz die gleiche Permeabilität wie bei 60 Hertz. Von einer Klärung des Problems kann somit keineswegs gesprochen werden.

Die Permeabilitätsbestimmung von Eisendrähten bei Hochfrequenz geht davon aus, daß sowohl der Ohmsche Widerstand als auch die innere Selbstinduktion eines stromdurchflossenen Leiters durch die Stromverteilung bei schnellen Schwingungen beeinflußt wird, und zwar für magnetische Materialien in besonders starkem Maße. Aus der Änderung des Widerstandes oder der Selbstinduktion berechnet man mit Hilfe der Zenneckschen Näherungsformeln und Kurven** die Permeabilität μ. Diese Zenneckschen Gleichungen sind von Wwedensky*** durch Einführung einer komplexen Permeabilität erweitert worden, wobei die komplexe Form zum Ausdruck bringt, daß die magnetische Induktion eine Phasenverschiebung zum Feldvektor besitzt, bedingt durch die bei der Ummagnetisierung auftretende Energieabsorption. Je nachdem, ob man μ aus dem Wechselstromwiderstand w' oder der inneren Selbstinduktion p_i berechnet, erhält man zwei verschiedene Werte der Permeabilität: die von Arkadiew eingeführten scheinbaren Permeabilitäten „nach der Absorption“ μ_k und „nach dem Brechungskoeffizienten“ μ_n.

Die Mehrzahl der Verfahren ermitteln w' nicht direkt, sondern über eine Hilfsgröße, wie Dämpfungsdekrement (Gans und Loyarte****, Israël†) oder Absorptionsfaktor (Arkadiew††, Kartschagin†††, Sokolow††††), sowie p_i durch Bestimmung der Wellenlänge. Jaeger und Meissner§ hingegen regen an, den Widerstand der zu untersuchenden Drähte bis zu sehr hohen Frequenzen in der Wheatstoneschen Brücke unmittelbar zu messen. Dieser Methode, die bisher meines Wissens noch nicht angewandt worden ist, kommt in ihren Grundzügen eine von Zahn§§ ausgebildete Substitutionsmethode nahe, deren Brauchbarkeit durch Messungen an unmagnetischen Drähten und einigen magnetischen Materialien gezeigt wird.

---

* E. F. W. Alexanderson, Elektrot. ZS. **32**, 1078, 1911.
** J. Zenneck, Ann. d. Phys. **11**, 1135, 1903; E.M.S. 1905, S. 203, 403, Tab. V.
*** B. Wwedensky, ZS. f. Phys. **34**, 309, 1925.
**** R. Gans und R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.
† H. Israël, ZS. f. Phys. **39**, 841, 1926.
†† W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919.
††† W. Kartschagin, ebenda **67**, 325, 1922.
†††† L. Sokolow, ebenda **83**, 1136, 1927.
§ W. Jaeger und W. Meissner, ZS. f. Phys. **36**, 161, 1926
§§ H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 185, 1909.

Während die Zahnsche Methode nur die Impedanz aus Messungen ermittelt und erst über die Zenneckschen Kurven zu einer Trennung in Widerstand w' und Selbstinduktion p_i gelangt*, erlaubt die Messung in der Wheatstoneschen Brücke das unmittelbare Erfassen beider Größen und nutzt zudem den Vorzug einer hohen Einstellungsgenauigkeit. Die Wheatstonesche Brückenschaltung ist bereits von Jaeger und Steinwehr** für hohe Frequenzen durch Anordnung eines Detektors mit Gleichstrominstrument im Indikatorkreis brauchbar gemacht worden. Giebe und Göns*** haben mit der Brücke den Widerstand von Schwingungskreisen bis zu Frequenzen von 10^6 Hertz ermittelt. Um den Einfluß elektrischer und magnetischer Streufelder, die Fehlmessungen bedingen, zu beseitigen, hat Giebe**** besondere Abschirmungen, Erdung und Anordnung der Brückenzweige angegeben; so sind z. B. die Brückeneckpunkte möglichst nahe zusammengerückt, die Zuleitungen zur Brücke, zum Nullinstrument und die Leitungen in den Brückenzweigen bifilar geführt, sämtliche Brückenzweige nach Möglichkeit abgeschirmt, wodurch erreicht wird, daß der Widerstandsoperator jedes Brückenzweiges in seiner Zusammensetzung aus Ohmschem Widerstand, Induktivität und Kapazität eindeutig bestimmt ist.

Für die Permeabilitätsbestimmung vereinfacht sich die Anordnung von Giebe dadurch, daß in die Brückenzweige keinerlei Schaltelemente mit größerer Induktivität oder Kapazität einzuschalten sind, sondern daß der Ohmsche Widerstand des Eisendrahtes als Verhältnis anderer Ohmscher Widerstände gemessen werden kann. Man erhält im Schema somit eine Brücke, deren vier Zweige lediglich Ohmsche Widerstände darzustellen haben, also lediglich aus bifilar gespannten Drähten aus Widerstandsmaterial bzw. aus dem zu untersuchenden Draht bestehen. Im folgenden soll die Brücke in einem Frequenzbereich zur Anwendung gebracht werden, der den bisher benutzten wesentlich überschreitet, um eine Klärung des Verlaufes der Anfangspermeabilität im Gebiet von $\lambda = 100$ m zu erzielen.

II. Die Meßanordnung.

1. Der Sender. Als Wechselstromquelle dient ein Röhrensender in Spannungsteilerschaltung mit einer Telefunkenröhre, Type RS 228[1].

---

* Es sei bemerkt, daß bei den Berechnungen von Herrn Prof. Zahn offenbar ein Versehen vorliegen muß, was mir von Herrn Prof. Zahn brieflich bestätigt wurde.

** W. Jaeger und H. v. Steinwehr, ZS. f. Instrkde. **42**, 78, 1922.

*** E. Giebe und E. Göns, ebenda **46**, 187, 1925.

**** E. Giebe, Wiss. Abhandl. d. P. T. R. **5**, 1, 1921; ZS. f. Instrkde. **31**, 6, 1911.

Mit diesem Hochfrequenzgenerator werden Schwingungen von 20 bis 1700 m Wellenlänge erzeugt. Als Anodenspannungsquelle steht eine Telefunken-Hochspannungsmaschine zur Verfügung. Die Maschine ist durch eine Kapazität von 10 Mikrofarad überbrückt, um Spannungspulsationen auszugleichen. Im Mittel beträgt die Anodengleichspannung 400 Volt. Durch reichliche Dimensionierung der Heizakkumulatoren wird während langer Versuchszeiten Konstanz der Energie erzielt. Eine Änderung der Frequenz am Anfang und Ende einer über mehrere Stunden sich erstreckenden Untersuchung ist nicht zu beobachten. Eine Abschirmung des Senders und der Hochspannungsmaschine in einem Blechkasten zur Beseitigung störender Ausstrahlungen erweist sich als notwendig. Die Wellenlänge kann mittels eines Resonanzwellenmessers auf $\pm$ 0,8 % genau gemessen werden.

2. Die Zwischenkreise. Die Brückenmethode erfordert, da es sich um eine Nullmethode handelt, strenge Sinusform der hochfrequenten Schwingungen, weil nur dann eine völlige Nullabgleichung der Brücke

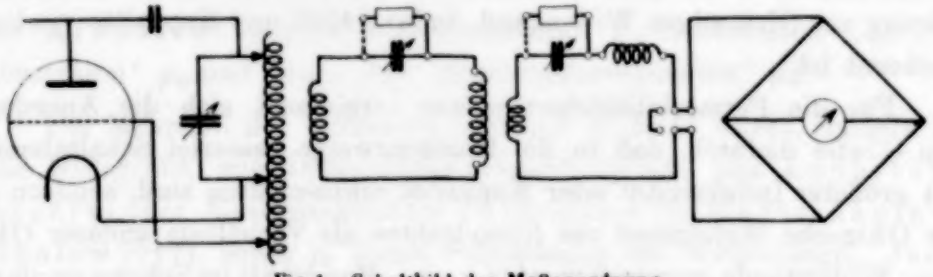


Fig. 1. Schaltbild der Meßanordnung.

möglich ist. Wie sich aus Wellenmessungen ergab, waren die Senderschwingungen keineswegs oberwellenfrei. Es wird deshalb ein abstimmbarer Sekundärkreis vorgesehen und ausserdem die Meßbrücke in einem Resonanzkreis eingeschaltet, wobei trotz kleiner Senderleistung größere Stromstärken in der Brücke zu erreichen sind. Fig. 1 gibt das Schaltschema der gesamten Meßanordnung.

Der erste Zwischenkreis ist, um direkte Beeinflussung vom Sender auszuschließen, in 1 m Entfernung von diesem aufgestellt. Die Spulenachsen der Induktivitäten der beiden Resonanzkreise stehen senkrecht zur Senderspule. Der Brückenresonanzkreis ist vom Zwischenkreis 80 cm entfernt.

Die Einstellung wird so vorgenommen, daß zunächst Sender und Wellenmesser aufeinander abgestimmt und bei konstanter Wellenmesserstellung die Zwischenkreise auf Resonanz gebracht werden. Rückwirkungen

der einzelnen Kreise aufeinander über die gegenseitigen Induktivitäten der Koppelspulen bedürfen sorgfältiger Nachstimmung.

Die Zuleitung zur Meßbrücke geht vom Brückenresonanzkreis vertikal nach oben, biegt dann um und mündet senkrecht in die Bifilarbrücke ein. Die Zuleitung ist bifilar geführt. Der Abstand der Drähte ist begrenzt, da mit kleinerwerdender Entfernung die Induktivität zwar ab-, die Kapazität jedoch zunimmt. Der Ohmsche Widerstand der 1 mm starken Drähte ist hinreichend klein. Sämtliche Spulen und Leitungen sind festgelegt, da geringe Verschiebungen der Drähte merkliche Kapazitäts- und Selbstinduktionsänderungen verursachen. Während der Abgleichung der Brücke ändert sich die Induktivität des Brückenresonanzkreises und damit die Wellenlänge. Man muß deshalb während der Messung die Zwischenkreise mehrmals nachregulieren. Die Intensität der Hochfrequenz kann in weiten Grenzen mit den Kopplungen zwischen den einzelnen Kreisen variiert werden.

3. Die Meßbrücke. Die Wheatstonesche Brücke ist als Bifilarbrücke nach dem von Giebe* gegebenen Vorbild konstruiert und schematisch in Fig. 2 dargestellt.

Allgemein ist bei Wechselstrommessungen eine aus vier Zweigen bestehende Brücke nur dann im Gleichgewicht, wenn das Nullinstrument

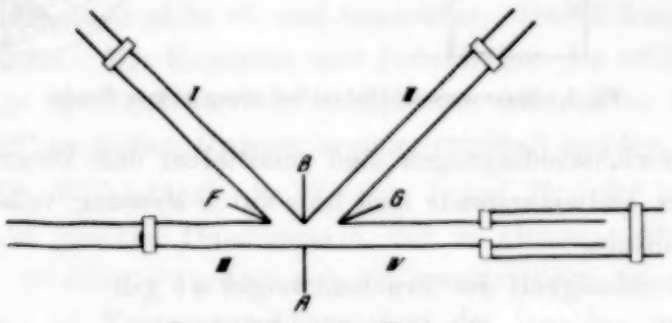


Fig. 2. Schema der Meßbrücke.

an Punkten angeschlossen ist, deren Spannungen sowohl hinsichtlich ihrer Amplitude wie auch der Phase übereinstimmen. Daraus folgen die zur Abgleichung erforderlichen beiden Nullbedingungen, die mit Hilfe eines Vektordiagrammes leicht abgeleitet werden können (Fig. 3).

Das Ersatzbild der vier Brückenzweige zeigt in jedem Zweig eine Reihenschaltung von Ohmschem Widerstand, Induktivität und Kapazität. Der Nullinstrumentenzweig soll bei Abgleichung keinen Strom führen; er liegt an Punkten gleichen Potentials. Der Strom in Zweig I fließt in

* E. Giebe, Ann. d. Phys. **24**, 941, 1907.

gleicher Stärke und Phasenlage hinsichtlich der Gesamtspannung $\mathfrak{E}$ durch Zweig III. Das gleiche folgt für die beiden anderen Brückenzweige. Die Punkte a und b fallen im Spannungsdiagramm bei abgeglichener Brücke aufeinander. Die induktive Stromkomponente möge die kapazitive überwiegen. Der Strom J_a habe dann zur Gesamtspannung $\mathfrak{E}$ die Phasenverschiebung α, J_b bilde mit $\mathfrak{E}$ den Winkel β. Der Halbkreis über den Spannungen an den Brückenzweigen ($J.S$) liefert die Spannungsabfälle an Ohmschen Widerständen und den Blindwiderständen jedes Zweiges.

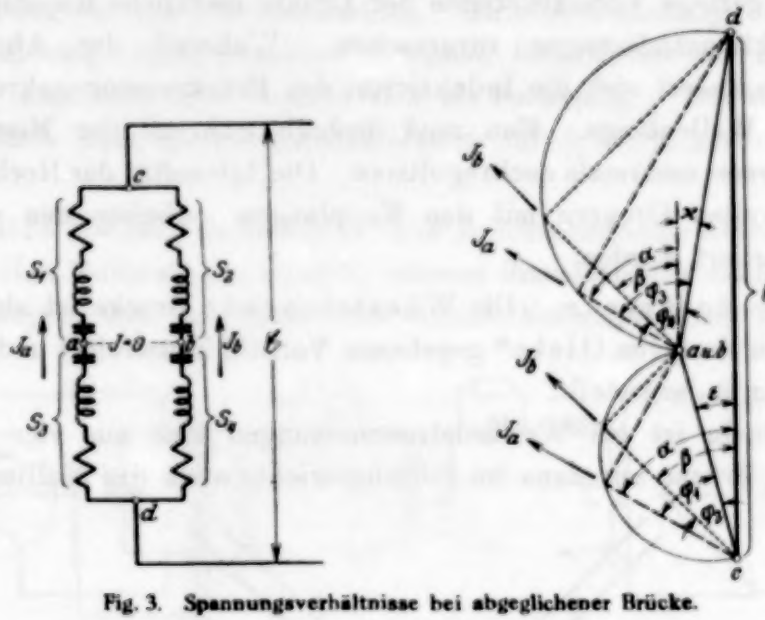


Fig. 3. Spannungsverhältnisse bei abgeglichener Brücke.

Die Gleichgewichtsbedingungen sind unmittelbar dem Diagramm zu entnehmen. Die Teilwiderstände sind teils durch Messung, teils durch Rechnung zu ermitteln.

Bei Stromlosigkeit des Brückenzweiges $a\,b$ gilt:

Spannungen $\quad c\,a = c\,b$

$\quad a\,d = b\,d$

oder

$$J_a \cdot S_1 = J_b \cdot S_2$$
$$J_a \cdot S_3 = J_b \cdot S_4$$

$$\text{I.} \qquad S_1 : S_3 = S_2 : S_4.$$

Die Phasenwinkel der einzelnen Brückenzweige:

$$\varphi_1 = \alpha - \varepsilon \qquad \varphi_2 = \beta - \varepsilon$$
$$\varphi_4 = \beta + \varkappa \qquad \varphi_3 = \alpha + \varkappa$$

$$\text{II.} \qquad \varphi_1 + \varphi_4 = \varphi_2 + \varphi_3.$$

Diese beiden Nullbedingungen sagen aus, daß die Brücke sich im Gleichgewicht befindet, wenn erstens die Produkte der Impedanzen je zweier gegenüberliegender Brückenzweige und zweitens die Summe ihrer Phasenwinkel übereinstimmen.

Die Korrektionen, die sich durch gegenseitige Induktion der einzelnen Brückenzweige durch verteilte Kapazitäten und die Kapazitäten gegen Erde ergeben, sind von Giebe* berechnet und untersucht worden. Neben der bifilaren Anordnung der Brückenzweige, Zuleitung und Indikatorleitung, der Erdung in einem Zuleitungspunkt und den Abschirmungen läßt sich vor allem durch Beobachtung völliger Symmetrie der Brückenanordnung eine Beeinflussung der Meßgenauigkeit durch diese Fehlerquellen zum Verschwinden bringen. Auf eine Abschirmung der Bifilarbrücke kann, wie die nachfolgenden Widerstandsmessungen in symmetrischer Brücke gezeigt haben, wegen der kleinen Scheinwiderstände der einzelnen Zweige noch bei Frequenzen von $6 \cdot 10^6$ Hertz verzichtet werden. Die Induktivitäten aller Brückenzweige sind durch die bifilare Leitungsführung möglichst klein gehalten Ebenso sind die Eigenkapazitäten und die gegen Erde sehr gering. Zweig I ist elektrisch, Zweig II kongruent, und die Kapazität von Zweig III wird durch diejenige von Zweig IV teilweise kompensiert. Die Differenzkapazität dieser Zweige macht sich jedoch infolge ihrer Kleinheit nicht störend bemerkbar. Das Meßergebnis bedarf keiner Korrektur. Die Kapazität und Induktivität der bifilaren Drähte für 1 m Länge als Funktion des Verhältnisses Abstand zu Radius kann nach Orlich** in weiten Grenzen bequem ermittelt werden.

Sind die Widerstände der Zweige I und II, R_1 bzw. R_2 aus Manganindraht gleichen Durchmessers, der in gleichem Abstand bifilar gespannt ist, gebildet, so ändern sich die Induktivitäten entsprechend der Länge. Auch ist Frequenzunabhängigkeit des Impedanzenverhältnisses von Zweig I und II — da gleiche Hautwirkung in beiden Zweigen — gewährleistet. Anders jedoch verhalten sich die Zweige III und IV, die aus verschiedenem Material, beispielsweise aus Manganin und Eisen bestehen. Hier ist nicht ohne weiterers zu erreichen, daß gleichen Widerständen gleiche Induktivitäten entsprechen, oder gleiche Längenänderungen gleiche Änderung der Induktivitäten zur Folge haben. Man muß daher, um die Brücke abzugleichen, eine getrennte Abstimmung der Ohmschen und induktiven Widerstände von Zweig III und IV vornehmen können.

---

* E. Giebe, a. a. O.

** E. Orlich, Kapazität und Induktivität 1909 (Kurvenblatt).

Dies wird durch Anordnung eines Doppelschiebers in Zweig IV (Zweig III enthält den zu untersuchenden Draht) erreicht.

Die Länge von Zweig I und II wird durch zwei Schieber eingestellt, die mittels eines an einer Feder befestigten Neusilberblechs die bifilaren Drähte überbrücken. Die Länge des auszumessenden Drahtes in Zweig III wird, wenn Eisendrähte untersucht werden, durch ein Thermokreuz abgegrenzt, das mittels angeschlossenem Spiegelgalvanometer den durchfließenden Hochfrequenzstrom zu messen gestattet. Diese Messung ist wegen der Stromabhängigkeit des Hochfrequenzwiderstandes des Eisendrahtes erforderlich. Das Thermokreuz besteht bei den vorläufigen orientierenden Messungen aus einem Manganindraht (Durchmesser 0,10 mm) und einem Eisendraht (Durchmesser 0,12 mm) von je 5 cm Länge. Der Widerstand des Thermokreuzes beträgt 1,054 Ohm, der Meßbereich 10 bis 200 mA. Eine größere Stromstärke kommt bei den nachfolgenden Messungen aus Gründen der Erwärmung der Brückendrähte nicht in Betracht. Das Thermokreuz ist gegen äußere thermische Einflüsse geschützt. Die mit Gleichstrom vorgenommene Eichung gab eine Genauigkeit der Strommessung von $\pm 0{,}5\,\%$. Zweig IV zeigt die doppelte Schieberanordnung. Ein großer Schieber von 103,5 cm Länge gleitet mit zwei Kontaktfedern auf Manganindrähten. Die Kontaktfedern sind mit 3 mm starken, bifilar in 45 mm Abstand auf dem Schieber befestigten Kupferdrähten verbunden, die ihrerseits durch einen zweiten Schieber überbrückt sind. Der Widerstand der Kupferdrähte ist gering und kann für die verschiedenen Frequenzen aus einer Tabelle von Zenneck* entnommen werden. Durch Verschieben des großen Schiebers auf den Manganindrähten erfolgt somit die Widerstandsabgleichung; die Überbrückung der Kupferdrähte bestimmt die Induktivität. Eine Feineinstellung des langen Schiebers ist durch eine Hebelübersetzung ermöglicht.

Erhebliche Schwierigkeiten verursachen die Kontakte der Schieber, die eine Konstanz des Übergangswiderstandes unter allen Umständen gewährleisten müssen. Die Kontaktfedern müssen versteift werden, um Vibrationen beim Verschieben zu verhindern, sie werden durch Bleigewichte beschwert, um konstanten Druck auf die Drähte auszuüben, und während der Messung mit Petroleum benetzt, um den Übergangswiderstand zu verringern, seine Konstanz zu vervollkommnen und das Gleiten zu erleichtern. Außerdem werden die Drähte hohl über der aus Holz bestehenden Brücke ausgespannt; hierdurch drücken die Drähte ihrerseits

* J. Zenneck, Lehrb. d. drahtl. Telegr. 1913, Tab. VII.

gegen die Schieber und verändern um so schwerer ihren Abstand während der Abgleichung. Die Kontaktstellen der Federn bestehen aus Neusilberblech von 0,5 mm Dicke. Die Schieberstellung wird parallaxenfrei ermittelt. Die Brückendrähte werden zwischen Messingplatten eingeklemmt, so daß sie leicht auswechselbar sind und ihr Abstand von 0 bis 25 mm variiert werden kann. Die Hochfrequenz wird an den Punkten A und B (Fig. 2) zugeleitet, an F und G liegt das Nullinstrument. Punkt A der Brücke ist geerdet. Die Wahl des Erdungspunktes bei Brücke und Sender erfordert besondere Sorgfalt.

Die Brücke selbst ist, über Zweig III und IV gemessen, 2,11 m lang, die Drahtlänge von Zweig I und II beträgt 1,06 m. Als Nullinstrument erwies sich ein hochempfindliches, kompensiertes Röhrenvoltmeter in Audionschaltung als am geeignetsten. Dies Röhrenvoltmeter ist außerdem geeicht und dient zur Messung der Spannung an den Enden des Versuchsdrahtes, was gleichzeitig eine Kontrolle der Strommessung darstellt. Die Messung der insgesamt an die Brücke gelegten Spannung und der Spannung an Zweig I oder II läßt dann eine Vektordarstellung der gesamten elektrischen Verhältnisse zu (Fig. 3). Die Empfindlichkeit des ungeeichten Voltmeters wird dadurch gesteigert, daß vor das Gitter der Indikatorröhre ein abstimmbarer Schwingungskreis eingeschaltet wird. Es liegt dann die zu messende Spannung nicht direkt zwischen Gitter und Kathode der Röhre, sondern die Brückeneckpunkte F und G sind durch vertikal abwärtsführende Leitungen mit einer Spule verbunden, die mit dem Gitterresonanzkreis induktiv gekoppelt ist.

Zur Eichung des Spannungsmessers werden durch drei linear gespannte Drähte verschiedenen Durchmessers und unmagnetischen Materials von etwa 1,50 m Länge Ströme verschiedener Stärke bei mehreren Frequenzen hindurchgeschickt. Strom und Widerstand werden gemessen. Die Spannung an den Enden der Drähte wird errechnet und an das Gitter des Voltmeters gelegt. Die mit verschiedenen Drähten bestimmten Spannungswerte schließen sich zu einer Kurve zunächst für eine bestimmte Frequenz dann zusammen, wenn man unter Widerstand die Impedanz der Drähte einführt. Es ist somit die Berücksichtigung der Widerstandserhöhung durch Skineffekt und der Selbstinduktion erforderlich. Die Eichkurven ergeben Frequenzunabhängigkeit bis etwa 500 mV, in einem mittleren Spannungsbereich sind jedoch die Abweichungen bei verschiedener Frequenz sehr groß, während die Kurven bei hohen Spannungen von etwa 3 Volt ab sich wieder einander nähern. Eine Erklärung für den Verlauf der

Eichkurven bei einem als Audion geschalteten Röhrenvoltmeter wurde von Hollmann* gegeben. Das Voltmeter gestattet 10 mV noch zu messen.

Zur Ermittlung der Permeabilität genügt nicht allein die Widerstandsmessung des Eisendrahtes bei Hochfrequenz; es muß vielmehr die Widerstandserhöhung bestimmt werden. Zu diesem Zwecke werden sämtliche Brückenzweige zunächst mit Gleichstrom abgeglichen. Die Zweige I und II werden auf gleichen Widerstand eingestellt. Zweig III und IV wird mittels Walzenbrücke und eines Präzisionsstöpselkastens nach Ohm geeicht. Die Widerstandswerte des Manganinmeßdrahtes in Zweig IV sind für jede Frequenz nach den Skineffektformeln zu errechnen. Der Widerstand der Drähte eines Zweiges ist bei nicht allzu großer Nähe derselben unabhängig von ihrem Abstand, während die Kapazität mit abnehmendem Abstand zu-, die Induktivität abnimmt. Zwischen den hieraus entstehenden Forderungen sind Kompromisse im Interesse der Meßgenauigkeit unvermeidlich. Die günstigste Dimensionierung der Widerstands- bzw. Selbstinduktionsverhältnisse ändert sich mit der Wechselzahl der Schwingung.

III. Messungen.

Zunächst werden, um die Meßanordnung zu prüfen, einige Messungen mit unmagnetischem Draht ausgeführt. Bei solchen Drähten sind die aus der Theorie abgeleiteten Formeln streng gültig, da die Permeabilität über den gesamten Querschnitt als konstant (gleich 1) zu setzen ist. Als zu untersuchendes Drahtmaterial wurde ein Kupferdraht von 0,176 mm Durchmesser in Zweig III der Brücke eingespannt. Eine Strommessung im Kupferdraht erübrigt sich, da der Skineffekt für unmagnetisches Material nicht von der Feldstärke abhängig ist. Der zur Vergleichsmessung dienende Manganindraht in Zweig IV hatte einen Durchmesser von 0,497 mm. Zweig I und II der Brücke bestehen aus je zwei bifilaren Manganindrähten von 0,45 mm Durchmesser in 2 mm Abstand. Die Widerstände dieser Zweige brauchen nicht bestimmt zu werden, sondern es wird lediglich festgestellt, ob gleichen Längen gleiche Widerstände entsprechen. Die Messungen erfolgen mit Gleichstrom in der Wheatstoneschen Brücke. Der Gleitkontakt der Brücke wird in die Mitte des Schleifdrahtes gebracht und eine bestimmte Stellung des Schiebers in Zweig I mit der zugehörigen in Zweig II verglichen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

---

* H. E. Hollmann, Radio-Handel und -Export 5, 36, 1929.

Die geringen Differenzen zwischen Zweig I und II scheinen durch Unterschiede in den auf der Brücke befestigten Skalen bedingt zu sein. Vor Beginn einer Versuchsreihe wird deshalb die Gleichheit beider Zweige stets durch eine Brückenmessung kontrolliert und diese Stellung dann konstant beibehalten. Für die folgenden Messungen wurden die Schieber in Zweig I und II auf 500 mm der Skale eingestellt. Widerstand, Induktivität und Kapazität dieser Zweige sind gleich.

Tabelle 1.

Brückendraht $1 = 1000$ mm	l_I mm	l_{II} mm
Schieberstellung 500	200,0	200,2
	300,0	300,1
	400,0	400,8
	500,0	500,0
	600,0	600,0
	700,0	700,2
	800,0	800,0

Die Gleichstromwiderstände der beiden anderen Brückenzweige werden ebenfalls durch Brückenmessung in Abhängigkeit von der bifilaren Länge der Drähte bestimmt. Die Eichpunkte liegen auf einer Geraden, was die Konstanz der Kontaktwiderstände der Schieber erkennen läßt. Messungen

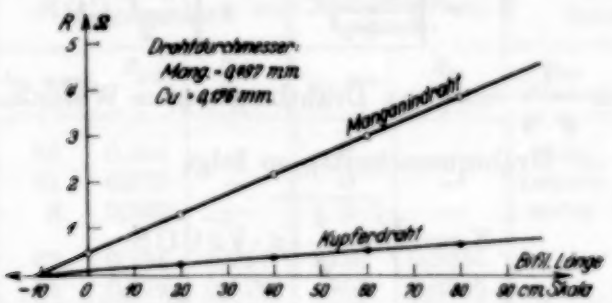


Fig. 4. Gleichstromwiderstände in Zweig III und IV der Brücke.

der Drahtwiderstände zwischen den Einspannpunkten, d. h. ohne den Übergangswiderstand der Schieber, zeigen dasselbe Ergebnis (Fig. 4).

Bezüglich des Abstandes der Drähte in Zweig III und IV der Brücke ist zu beachten, daß die für den Skineffekt aus der Theorie entwickelten Formeln nur Geltung besitzen, wenn der Strom im Draht symmetrisch bezüglich seiner Achse verteilt ist. Bei zwei parallelen Drähten beeinflußt jeder Draht die Stromverteilung in dem anderen erheblich, wenn der Abstand a der Drahtachsen kleiner ist als ein gewisser Grenzwert.

Arkadiew* hat für schnellste elektrische Schwingungen errechnet, daß dieser kleinste Drahtabstand an die Bedingung geknüpft ist $a/\varrho > 14$ (ϱ = Drahtradius). Für den Kupferdraht berechnet sich $a_{min} = 1{,}23$ mm und für den Manganindraht $a_{min} = 3{,}5$ mm. Der Abstand für die Kupferdrähte wurde zu 3 mm, der der Manganindrähte zu 20 mm gewählt. Die Größe der Abstände ist von der Induktivitätsabgleichung abhängig, und zwar ist im allgemeinen bei unmagnetischen Drähten dem Zweig die größere Induktivität je 1 cm Länge zu geben, bei dem im abgeglichenen Zustand die kleinere Länge auftritt. Der zu wählende Abstand wird angenähert nach Kohlrausch** durch

$$L = l\,(4 \log \mathrm{nat}\, a/\varrho - 1)$$

oder durch die von Orlich gegebene Kurve ermittelt.

Die Bestimmung des Hochfrequenzwiderstandes kann über die Leitfähigkeit als Hilfsgröße erfolgen, zweckmäßiger ist es jedoch, den Gleichstromwiderstand pro Längeneinheit einzuführen. Die durch den Skineffekt bedingte Widerstandserhöhung ist eine Funktion der Größe

$$K = r \,.\, k \,.\, \sqrt{n},$$

worin

r = Radius,

$n = 2\nu$ = Wechselzahl,

$$k = \sqrt{\frac{\pi \cdot \sigma \cdot \mu}{8\nu^2}} = \pi \sqrt{\frac{\sigma \cdot \mu}{2}}\ \mathrm{CGS}.$$

Führt man $\sigma = \dfrac{l}{\varrho \cdot q}$ ein (l = Drahtlänge, ϱ = Widerstand der Länge l des Drahtes, q = Drahtquerschnitt), so folgt

$$K = \sqrt{\pi \cdot \frac{l}{\varrho} \cdot \mu \cdot \sqrt{\nu}}\ \mathrm{CGS}.$$

$\dfrac{\varrho}{l}$ = Gleichstromwiderstand pro Längeneinheit. Die für die Widerstandserhöhung des Manganindrahtes maßgebende Größe beträgt

$$K_{Mn} = 2{,}725 \,.\, 10^{-4} \,.\, \sqrt{\nu}.$$

Die Untersuchungen wurden mit Wellenlängen von 1000, 400 und 50 m vorgenommen. Tabelle 2 gibt die K_{Mn} für die verschiedenen Wellenlängen und die mittels der Zenneckschen Kurven ermittelte

* W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Physik. T. **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 106, 1919.

** F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 14. Aufl., 1923, S. 639.

Widerstandserhöhung R_w/R_{gl} des Manganindrahtes in Zweig IV der Brücke. Außerdem zeigt die Tabelle die gleichen Daten für den zu untersuchenden Kupferdraht in Zweig III. Es berechnet sich

$$K_{Cu} = 0{,}65 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\nu}.$$

Tabelle 2.

λ m	$\sqrt{\nu}$	K_{Mn}	$\left(\frac{R_w}{R_{gl}}\right)_{Mn}$	K_{Cu}	$\left(\frac{R_w}{R_{gl}}\right)_{Cu}$
1000	$5{,}48 \cdot 10^2$	0,149	1,0	0,356	1,008
400	$8{,}66 \cdot 10^2$	0,236	1,002	0,564	1,032
50	$2{,}45 \cdot 10^3$	0,667	1,063	1,591	1,860

Der Hochfrequenzwiderstand des Kupferdrahtes wurde für drei verschiedene Längen bestimmt. Die Abgleichung der Widerstände wird mit wachsender Frequenz immer unempfindlicher, wohingegen die Induktivitäten sich bei kürzeren Wellen leichter abgleichen lassen. Dies ist durch die Zunahme des induktiven Widerstandes mit der Frequenz bedingt. Außerdem macht sich der Widerstand des Induktivitätsschiebers schon bei 400 m und noch mehr bei 50 m bemerkbar. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Wellenlänge m	Kupferdrahtlänge $l_{Sk.}$ mm	Manganindraht			Induktivitätsschieber		Brückenabgleichung		
		$l_{Sk.}$ mm	R_{gl} Ω	R_w Ω	$l_{Sk.}$ mm	R_w Ω	Instrument	Nullpunkt	Abgeglichen
∞	900	63	0,754	—	0	—	Milliamperemeter	0	0
	800	51	0,679	—	0	—		0	0
	600	8	0,536	—	0	—		0	0
1000	900	63	0,754	0,754	738	0,0236	Röhrenvoltmeter	795	795
	800	51	0,679	0,679	701	0,0225		790	789
	600	9	0,537	0,537	564	0,0180		787	786
400	900	67	0,755	0,757	773	0,0493		825	822
	800	55	0,681	0,684	713	0,0455		815	813
	600	12	0,538	0,540	586	0,0362		910	908
50	900	178	1,231	1,311	744	0,0900		753	749
	800	152	1,120	1,192	673	0,0813		734	728
	600	96	0,883	0,940	738	0,0651		726	721

Ein Maß für die Brauchbarkeit der Meßanordnung gibt der Vergleich der experimentell gefundenen Widerstände mit den von der Theorie geforderten Werten. Die experimentell gemessenen Längen sind aus den Eichkurven unter Berücksichtigung der Widerstandserhöhung in Wider-

stände umzurechnen. In Tabelle 4 wird der Vergleich zwischen dem theoretischen und dem experimentell ermittelten Widerstandswert durchgeführt.

Tabelle 4.

λ	$R_g l_{Cu}$	$R_{w_{theor.}}$	$R_{w_{exp.}} = R_{w_{Mn}} + R_{w_{Ind.-Sch.}}$	Fehler in %
1000	0,754	0,760	0,778	+ 2,4
	0,679	0,685	0,702	+ 2,5
	0,536	0,540	0,555	+ 2,8
400	0,754	0,778	0,806	+ 3,6
	0,679	0,701	0,730	+ 4,1
	0,536	0,554	0,576	+ 4,0
50	0,754	1,411	1,401	− 0,7
	0,679	1,263	1,273	+ 0,8
	0,536	0,997	1,005	+ 0,8

Man erkennt, daß bei konstanter Wellenlänge mit kleiner werdendem Widerstand der Fehler wächst. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei Messungen an Eisendrähten, bei denen gleichen Dimensionen größere Widerstände entsprechen, die Meßgenauigkeit zunimmt. Für verschiedene Wellenlängen ergibt sich ein Minimum der Meßgenauigkeit bei $\lambda = 400$ m; dies erklärt sich aus der Zunahme meßtechnischer Schwierigkeiten mit wachsender Frequenz. Diesen Schwierigkeiten steht bei der kürzesten Wellenlänge die erhebliche Widerstandszunahme entgegen, so daß hierbei ein Fehler von weniger als 1 % auftritt. Der größte auftretende Fehler dürfte 4 % nicht überschreiten. Die Abgleichung läßt sich bei höheren Frequenzen infolge der geringen Kapazitätsunterschiede von Zweig III und IV nicht vollkommen bis zur Nullage des Indikators durchführen, doch ist der verbleibende Restausschlag (vgl. Tabelle 3) außerordentlich klein. Bei geringer Änderung der Schieberstellungen machen sich Ausschläge bemerkbar, die das Mehrfache des Restausschlages betragen. Da eine ausreichende Nullabgleichung der Brücke bei allen Frequenzen möglich ist, darf angenommen werden, daß die Schwingungen im Brückenresonanzkreis und somit in der Brücke die für Präzisionsmessungen erforderliche Sinusform besitzen.

Bezieht man das Meßergebnis des Kupferdrahtes auf 1 m bifilare Länge, so ergibt sich die Abhängigkeit des Widerstandes von der Frequenz, wie sie in Fig. 5 graphisch dargestellt ist.

Die Messungen an Eisendrähten sollen später behandelt werden. An dieser Stelle sei lediglich die Bestimmung der Permeabilität an einem Beispiel gezeigt. Als Drahtmaterial wurde weißgeglühter Blumendraht

(von der Süddeutschen Eisengesellschaft, Nürnberg) benutzt. In Zweig III kommt zu dem Widerstand des Eisendrahtes noch der des Thermokreuzes hinzu, der sich aus den Eichkurven (Fig. 6) für die Anfangsstellung des Schiebers (— 11,2 cm der Skale) eliminieren läßt. Der Durchmesser des Eisendrahtes beträgt 0,196 mm. Der zuvor für die Kupferdrahtmessungen geeichte Manganindraht konnte jetzt wegen der geringeren Leitfähigkeit des Eisens im Vergleich zum Kupfer keine Verwendung finden, da sich sonst zu ungünstige Längenverhältnisse von Zweig III zu Zweig IV

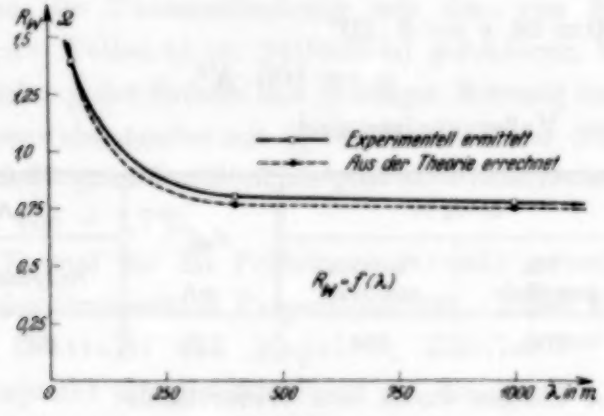


Fig. 5.
Abhängigkeit des Widerstandes eines Cu-Drahtes (Durchmesser 0,176 mm) von der Frequenz bezogen auf 1 m bifilare Länge.

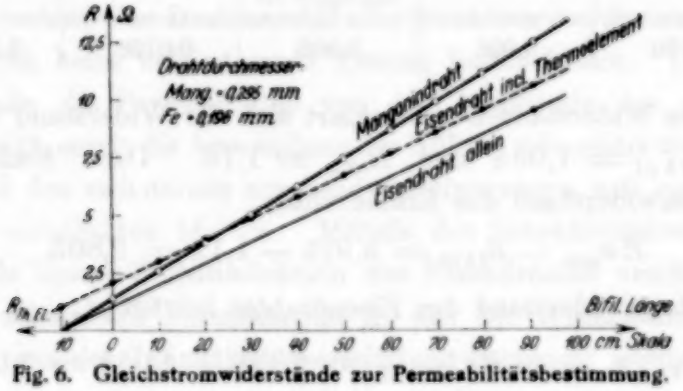


Fig. 6. Gleichstromwiderstände zur Permeabilitätsbestimmung.

ergeben hätten. Der Manganinvergleichswiderstand wird im folgenden durch bifilare Drähte von 0,295 mm Durchmesser gebildet. Die Gleichstromeichung der Widerstände ist mit einem Fehler von $\pm$ 0,06 % behaftet.

Der Abstand der Eisendrähte beträgt 12 mm, der der Manganindrähte 9 mm. Zweig I und II wurden auf 40 cm der Skale eingestellt. Das Ziel der Messung ist die Bestimmung des Wechselstromwiderstandes

des Eisendrahtes, um über die Widerstandserhöhung aus den Zenneckschen Kurven die Größe K zu erhalten. Aus dem Ausdruck für K errechnet sich

$$\mu = \frac{K^2}{\pi \cdot \nu \cdot \frac{l}{\varrho}}.$$

Für den betrachteten Eisendraht von 0,196 mm Durchmesser

$$\mu = \frac{\varrho}{\pi \cdot l} \cdot \frac{K^2}{\nu} = 2{,}995 \cdot 10^7 \cdot \frac{K^2}{\nu}.$$

Bei $\lambda = 1000$ m ist $\nu = 3 \cdot 10^5$

$$\mu = 100 \cdot K^2.$$

Die gewonnenen Meßergebnisse sind:

Zweig III	Zweig IV		$J_{eff.}$	Abgleichung	
l_{Fe} mm-Skale	l_{Mn} mm-Skale	$l_{Ind.-Sch.}$ mm-Skale	mA	Nullpunkt	Abgeglichen
0	206	611	176	672	670

Man ersetzt die Längen durch ihre Widerstände:

R_{gl} Fe + Th.-El.	R_{gl} Mn	R_w Mn $R_w/R_{gl} = 1{,}0$	R_w Ind.-Sch.	R_w Ges.
2,136	3,905	3,905	0,0196	3,925

Von den Widerständen subtrahiert sich der Widerstand des Thermoelements $R_{th\,gl} = 1{,}054$ und $R_{th\,w} = 1{,}12$. Dann findet man als Wechselstromwiderstand des Eisendrahtes

$$Rw_{ges.} - R_{th\,w} = 3{,}925 - 1{,}12 = 2{,}805.$$

Der Gleichstromwiderstand des Eisendrahtes beträgt

$$Rgl_{Fe+Th.-El.} - Rgl_{Th.-El.} = 2{,}136 - 1{,}054 = 1{,}082.$$

Der Eisendraht hat somit seinen Widerstand um 1,723 Ohm geändert. Die Permeabilität μ folgt aus dem Widerstandsverhältnis:

$$\frac{Rw}{Rgl}(\mathrm{Fe}) = \frac{2{,}805}{1{,}082} = 2{,}59.$$

Nach Zenneck findet sich hierzu

$$K = 2{,}32$$

$$\mu = 100 \cdot K^2 = 538.$$

Aus der Messung der Stromamplitude folgt die Amplitude der zugehörigen Randfeldstärke

$$H_r = \frac{0{,}2 \cdot J}{r}$$

J in Ampere,
r in cm
H_r in CGS-Einheiten = Gauß.

$$H_r = 5{,}1 \text{ Gauß}.$$

Vergleicht man diesen Wert mit den Ergebnissen früherer Arbeiten, so erkennt man die Übereinstimmung mit den von Schidlof* für wesentlich längere Wellen ($\lambda = 240000$ m) gefundenen Werten.

Die Abgleichung der Brücke läßt in obiger Messung eine Bestimmung des Wechselstromwiderstandes mit $\pm 0{,}3\,\%$ zu. Dann ermittelt sich die Größe K_{Fe} mit 0,37 %, und schließlich gibt die Fehlerrechnung für μ eine Meßgenauigkeit von $\pm 1{,}7\,\%$.

Nach der Formel für die Feldstärke herrscht zwischen der Randfeldstärke und der Stromstärke Proportionalität. Diese Formel, die von Klemenčič**, Battelli und Magri***, Zickler**** u. a. benutzt worden ist, entspricht den Verhältnissen um so genauer, je dicker der untersuchte Draht und je höher die benutzte Frequenz ist, wie sich aus der Theorie des Skineffekts ergibt. Im vorliegenden Falle ist das Drahtinnere noch keineswegs stromfrei, doch haben die unübersehbaren Verhältnisse innerhalb des Drahtes, die eine Funktion der Permeabilität sind, bis heute noch keine befriedigende Lösung finden lassen. Die Frage, in welchem Maße die Permeabilität von der Amplitude des magnetischen Feldes abhängt, sowie die Anwendung des Röhrenvoltmeters zur Spannungsmessung und den sich daraus ergebenden Folgerungen soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Mittels des Induktivitätsschiebers läßt sich auch die innere Selbstinduktion des Eisendrahtes ermitteln, so daß sowohl die scheinbare Permeabilität μ_K aus der Widerstandsabgleichung als auch μ_n aus der Induktivitätsermittlung bestimmt werden kann.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wird nach dem Vorschlag von Jaeger und Meissner eine Methode entwickelt, die magnetische Permeabilität für Hochfrequenz in der Wheatstoneschen Brücke zu messen.

---

* A. Schidlof, Arch. de Genève **20**, 258, 1905.
** J. Klemenčič, Wied. Ann. **53**, 718, 1894.
*** A. Battelli und L. Magri, Phys. ZS. 8, 302, 1907.
**** K. Zickler, Elektr. u. Masch. **37**, 449, 1919.

2. Der Methode liegt die von Giebe bis zu 10^6 Hertz benutzte Bifilarbrücke zugrunde.

3. Das Verfahren wird bis zu $\lambda = 50$ m durchgebildet.

4. Die Methode wurde zuerst durch Messung des Wechselstromwiderstandes eines Kupferdrahtes geprüft. Es ergaben sich die von der Theorie geforderten Widerstandswerte mit einem Fehler von weniger als $\pm 4\,\%$. Dieser relativ große Fehler ist durch die Kleinheit der zu messenden Widerstände bedingt.

5. Die Permeabilitätsbestimmung wird an einem Beispiel dargelegt. Als Fehlergrenze ergab sich 1,7 %.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rau, danke ich bestens für die Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und für die Überlassung der Institutsmittel.

Darmstadt, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, April 1929.

Über mögliche Ursachen der Verwandlung von Energie in Materie.

(Ergänzung zu den Arbeiten über die Synthese von Elementen.)

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

(Eingegangen am 14. Mai 1929.)

Es wird hier die Gravitationsfähigkeit der Energie als Ursache ihrer Verdichtung und Bildung von neuen Protonen betrachtet. Dabei werden die Gesetzmäßigkeiten diskutiert, welche die obere Grenze für eine elementare Masse bestimmen. Es wird festgestellt, daß im interstellaren Raume etwa 10^{-10} der gesamten Energie jede Sekunde in Materie verwandelt werden muß. Außerdem wird gezeigt, daß das Licht der Spiralnebel eine solche Rotverschiebung aufweist, welche auf eine Kondensation von Strahlungsenergie in Materie deutet.

In meinen Mitteilungen „Über die Synthese von Elementen“ * habe ich die Möglichkeit von Protonenvereinigungen diskutiert. Dabei wurde auch die Vermutung ausgesprochen, daß die Protonen selbst aus Energie synthetisiert werden können. Von ganz allgemeinen Betrachtungen ausgehend wurde dabei gezeigt, daß jede Sekunde etwa $\Pi = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ der gesamten Energie in Materie übergehen müsse.

Näher wurde aber die Protonenbildung noch nicht betrachtet. Allerdings ist zu betonen, daß gerade hier die Hauptschwierigkeiten erwartet werden können. Die Möglichkeit der Umwandlung der Energie in Materie, also die Möglichkeit äußerster Energieverdichtung steht im Widerspruch mit dem zweiten Satze der Thermodynamik. Es ist zu vermuten, daß man gerade hier einen Prozeß hat, welcher unser Weltsystem vom Wärmetode befreit.

Es ist deshalb von großer Wichtigkeit, die Verhältnisse hier näher zu untersuchen. Man muß allererst betonen, daß schon die Gravitationsfähigkeit der Energie als ein gewisses Gegengewicht des zweiten Satzes angesehen werden muß. Nun kann gezeigt werden, daß die obengenannte Zahl

$$\Pi = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$$

aus der Formel

$$E = mc^2$$

abgeleitet werden kann.

Dabei muß aber vorausgesetzt sein, daß die Energie im Weltraume nicht ganz gleichmäßig verteilt ist. Zweifellos müssen dort Energieschwankungen vorhanden sein. Diese Schwankungen führen zur Energie-

* ZS. f. Phys. **54**, 123, 1929.

verdichtung. Es ist dabei schließlich ganz gleichgültig, mit welcher Form von Energie man es zu tun hat. In solcher Weise ist es leicht, sich die Bildung diskreter Volumenelemente mit großer Energiedichte vorzustellen, welche nichts anderes als Materieteilchen sein können.

Um aber eine derartige Frage quantitativ zu untersuchen, muß man die Energiedichte in den Anfangsstadien dieser Evolution kennen.

Hier muß man leider gewisse Annahmen machen. Man kann nämlich postulieren, daß die Energiedichte in den Strahlungsquanten nach dem Emissionsprozeß konstant bleibt. Dann kann man solche Quanten als Energieverdichtungen betrachten, welche schließlich in Materieteilchen evolutionieren müssen. Nach E. Marx* ist die Energiedichte im Raume, welche ein strahlendes Elektron umgibt, gleich

$$\varrho_0 = \frac{4\pi^2 e^2 h}{9 m c \lambda^5}. \tag{2}$$

Hier ist ϱ_0 in Masseneinheiten gemäß (1) ausgedrückt. e bedeutet die Elementarladung in elektrostatischen Einheiten, h das Plancksche Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge des emittierten Lichtes.

Die Gravitationskräfte werden die Energie zusammenziehen. Nimmt man dabei an, daß die ganze Arbeit der Gravitation in kinetische Energie verwandelt wird, und daß die Dichte überall dieselbe bleibt, so erhält man für die radiale Geschwindigkeit einer beliebigen sphärischen Schicht

$$v = v_0 \frac{R}{R_0}, \tag{3}$$

wo R den Halbmesser der entsprechenden Sphäre, R_0 den äußeren Halbmesser und v_0 die Geschwindigkeit der äußeren Schicht bedeuten.

Gemäß dem Gesagten kann geschrieben werden:

$$\frac{2}{3} K \frac{M^2}{R_0} - \frac{2}{3} K \frac{M^2}{R_m} = \frac{2}{3} K \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R_0^3 \varrho\right)^2}{R_0} \left(1 - \frac{R_0}{R_m}\right) = \int_0^{R_0} \frac{4\pi R^2 \varrho \cdot R^2 v_0^2}{R_0^2} d \cdot R. \tag{4}$$

K ist die Gravitationskonstante, M die gesamte Masse der Energie und R_m der maximale Wert von R_0. Aus (4) erhält man

$$v = \frac{4}{3} R_0 \sqrt{\frac{5}{6} K \pi \varrho} \sqrt{1 - \frac{R_0}{R_m}} = R_0^{-1/2} \sqrt{\frac{5}{8} M K} \sqrt{1 - \frac{R_0}{R_m}}.$$

* Erich Marx, ZS. f. Phys. 27, 248, 1924.

Es kann auch geschrieben werden:

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{4}{3} R_0^{-1/2} \sqrt{\frac{5}{8} MK} \left[1 - \frac{1}{2}\frac{R_0}{R_m} + \frac{3}{8}\left(\frac{R_0}{R_m}\right)^2 - \frac{5}{16}\left(\frac{R_0}{R_m}\right)^3 + \cdots\right].$$

Daraus folgt, wenn man auf die zweiten und folgende Glieder der Reihenentwicklung verzichtet, was erlaubt ist, da hier nur die Größenordnung des Endwerts eine Bedeutung hat, daß

$$-\frac{2}{3} R_0^{3/2} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{5}{8} MK} \cdot t$$

ist oder

$$|t| = \sqrt{\frac{2 R_0^3}{5 MK}}.$$

Man kann auch schreiben:

$$|t| = 0{,}31\ (\varrho_0 K)^{-1/2}. \qquad (5)$$

Diese Gleichung gibt also die Zeit, welche nötig wäre, damit eine beliebige Masse von sphärischer Form mit der Dichte ϱ_0 durch eigene Gravitation in einen Punkt zusammengedrängt würde. Es ist bemerkenswert, daß t von M unabhängig ist.

Würde man also zulassen, daß einzelne Energiequanten durch Gravitation vereinigt werden könnten, so würde diese Vereinigung die Verdichtungsgeschwindigkeit nicht beeinflussen. Jetzt müssen auch die elektrischen Ladungen in Betracht gezogen werden. Haben die Elementarteilchen der Materie, also die Protonen, gewisse elektrische Ladungen, so ist anzunehmen, daß die Energieverdichtungen, welche sich zu Protonen vereinigen, auch elektrisch, und zwar positiv geladen sind. Schreibt man jeder solchen Energieverdichtung eine Phasenfrequenz zu, so kann man leicht den Strahlungsdruck berechnen, welchen eine solche Verdichtung ausüben kann. Um unsere Idee am einfachsten zu illustrieren, betrachten wir zwei gleiche Energieverdichtungen.

Ist die Ladung e und der Halbmesser r, so ist die elektrostatische Abstoßungskraft gleich

$$e^2/r^2$$

bei der Vereinigung dieser Ladungen (r bleibt dabei unverändert). Der entsprechende Strahlungsdruck verursacht dagegen die Kraft

$$\frac{h\nu}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cdot 2\pi r^2 = \frac{3 h\nu}{2r} = \frac{3 Mc^2}{2r}.$$

Werden sich die Teilchen vereinigen, so müssen beide Kräfte wenigstens gleich sein. Man erhält also

$$\frac{e^2}{r^2} \leqq \frac{3\,Mc^2}{2\,r}$$

oder

$$\frac{2}{3}\,\frac{e^2}{r} \leqq Mc^2.$$

Diese Bedingung kann bei Lichtquanten und solchen Energieverdichtungen erfüllt sein, welche sich in einem Übergangszustand zu Materieteilchen befinden. Somit kann es möglich sein, daß die elektrischen Ladungen die Vereinigung von Energieverdichtungen nicht verhindern können.

Alle diese Tatsachen deuten darauf, daß die Evolution der Lichtquanten, welche von relativ entfernten Sternen kommen, zu Materieteilchen in gewissem Maße möglich sein kann.

Man kann also, wenigstens soweit es die Größenordnung betrifft, annehmen, daß t die Zeit ist, welche die Energiequanten brauchen, um bis zu einem Materieteilchen zu evolutionieren. Bei einer angenäherten Rechnung kann man annehmen, daß im Mittel im interstellaren Raume

$$\lambda = \sim 10^{-3}\,\text{cm}$$

oder kleiner ist.

Dann ergibt sich aus Formel (2)

$$\varrho_0 = \sim 2 \cdot 10^{-13}$$

als eine obere Grenze.

Es ist jetzt möglich, auch t zu ermitteln. Nach Formel (5) erhält man als obere Grenze

$$t = 10^{10}\,\text{sec}.$$

Dementsprechend muß jede Sekunde etwa 10^{-10} der gesamten Energie in Materie verwandelt werden, was mit dem obengenannten Werte von H sehr gut übereinstimmt.

Die hier vorgeführten Betrachtungen geben aber noch nicht die Möglichkeit, die Protonenmasse zu bestimmen. Man kann darüber folgendes sagen.

Wie es an anderer Stelle* schon besprochen ist, kann die Frequenz einer periodischen Erscheinung einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Die entsprechende kürzeste Wellenlänge ist dabei gleich $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm.

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 730, 1928.

Würde man annehmen, daß die genannte Gesetzmäßigkeit auch für die Materiewellen anzuwenden wäre, so könnte keine diskrete Masse den Wert

$$m = \frac{h \cdot c}{c^2 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-13}} = 1{,}67 \cdot 10^{-24}$$

übersteigen. Dieser Grenzwert ist indessen nichts anderes als die Protonenmasse*.

Alle Tatsachen, welche bis jetzt hier betrachtet wurden, bilden indessen nur eine Seite der Frage. Es ist auch möglich, den anderen Grenzfall zu untersuchen. Bewegt sich ein Energiequantum durch den Raum, wo Energieverdichtungen von ihm getroffen werden können, so ist es nicht ausgeschlossen, daß das Quant einen Teil seiner Energie an diese Zentren abgeben kann**. Die Zahl der vom Quant getroffenen Zentren ist im Mittel der Bewegungszeit t proportional. Es kann zugelassen werden, daß der Verlust der Quantenenergie E um so kleiner ist, je größer die Zahl der getroffenen Zentren. Diese Beziehung kann auch so geschrieben werden:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{1}{qt},$$

wo q einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Daraus ergibt sich

$$t = t_0 e^{-qE} - x, \tag{6}$$

wo

$$x = t_0 e^{-qE_0}$$

ist; t_0 bedeutet hier eine Konstante und E_0 die Quantenenergie sofort nach der Emission.

Es kann geschrieben werden:

$$E = E_0 - \Delta E$$

oder

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu = hc\,\frac{(\lambda - \lambda_0)}{\lambda\,\lambda_0}.$$

Der Wert $\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}$ kann noch so ausgedrückt werden:

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{v}{c},$$

---

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **54**, 123, 1929.

** Ob sich dieser Prozeß kontinuierlich oder quantenhaft vollzieht, kann zurzeit noch nicht entschieden werden.

wo v die effektive Radialgeschwindigkeit ist, welche eine entsprechende Lichtquelle haben muß, damit die Wellenlänge sich von λ_0 bis λ ändert. Daraus ergibt sich

$$\Delta E = \frac{hv}{\lambda}.$$

Aus Formel (6) erhält man dann

$$t = t_0 e^{-\left(qE_0 - \frac{qhv}{\lambda}\right)} - x.$$

In gewissen Fällen wird x klein sein. Man hat dann

$$t = Z \cdot e^{\frac{qhv}{\lambda}}, \tag{7}$$

wo

$$Z = t_0 e^{-qE_0}$$

ist. Setzt man in (7) anstatt t die Entfernung R ein, so ergibt sich

$$R = Z \cdot c \cdot e^{-\frac{qhv}{\lambda}}$$

oder

$$\ln R = av + b, \tag{8}$$

wo

$$a = \frac{qh}{\lambda},$$

$$b = \ln (Z \cdot c).$$

Man muß somit bei sehr entfernten Lichtquellen eine scheinbare Radialgeschwindigkeit erhalten, welche mit wachsender Entfernung wachsen muß.

Ein passendes Objekt zur Prüfung dieser Gesetzmäßigkeiten sind die sehr entfernten Spiralnebel. Entsprechende Entfernungen sind in diesem Falle so gut wie unbekannt, doch kann man bei der statistischen Lösung der Frage an Stelle von R die mittlere Winkelgröße D der Spiralnebel einsetzen. Es ist dabei anzunehmen, daß

$$R = \frac{1}{D}.$$

Dann erhält man

$$-\ln D = av + b$$

oder

$$-\lg D = a_1 v + b_1.$$

Daraus folgt

$$\frac{\lg D + b_1}{a_1} = -v. \tag{9}$$

Diese Beziehung kann durch Zusammenstellung mit den Experimentalwerten, wie sie bei Dose* vorgeführt sind, geprüft werden. Teilt man alle bekannten und untersuchten Spiralnebel in drei Gruppen nach den Werten von D ein, so erhält man folgende Mittelwerte:

D	lg D	$v_{beob.}$ cm/sec	$v_{ber.}$ cm/sec
17	1,23	$6{,}3 \cdot 10^7$	$6{,}24 \cdot 10^7$
4,7	0,67	7,2	7,32
1,8	0,26	8,2	8,17

Hier sind Ergebnisse von 42 Spiralnebeln zusammengestellt worden. Die berechneten Werte von v sind nach Formel (9) erhalten. Dabei ist

$$a_1 = 5{,}16 \cdot 10^{-8}$$

und

$$b_1 = 4{,}45.$$

Außerdem ist auch bei den Experimentalwerten

$$\frac{dv}{dD} < 0,$$

was mit der Theorie übereinstimmt.

Somit ist es also möglich, die Frage über die Protonensynthese in gewissen Grenzen zu klären. Doch kann dabei noch nichts über die Natur und Rolle der elektrischen Ladungen und über die Evolution der Elektronen gesagt werden.

Zum Schlusse fühle ich mich veranlaßt, meinen herzlichen Dank Herrn Prof. N. S. Blažko, dem Direktor der Moskauer Universitätssternwarte, auszusprechen für seine wertvolle Hilfe bei der Bearbeitung astronomischer Fragen.

Moskau, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, Mai 1929.

* A. Dose, Astr. Nachr. **229**, 157, 1927. Vgl. auch C. Wirtz, ebenda **222**, 22, 1924; in dieser Arbeit wird eine Formel auf empirischem Wege erhalten, welche mit der Formel (9) identisch ist.

Die Elektrodenfunktion und die Ionen- und Elektronenladung.

Von **Fr. Klingelfuß** in Basel.

(Eingegangen am 7. Mai 1929.)

Die als additionelles Glied des Funkenpotentials bei einer selbständigen Entladung in Luft von Atmosphärendruck wirkende Elektrodenfunktion verursacht eine dielektrische Verschiebung. Für die dabei in Frage kommenden positiven und negativen Träger ergibt die Rechnung einen Unterschied in der Größe der Ionen- und der Elektronenladung. Das führt zu beachtenswerten Folgerungen in bezug auf die Atomphysik.

In einer früheren Mitteilung* konnte gezeigt werden, daß das Funkenpotential bei Atmosphärendruck als Funktion $V_s = f(\delta, D)$ sich darstellen läßt durch die Gleichung

$$V_s = a\delta + Q. \tag{1}$$

Hierin bedeutet die Konstante $a = k/10$** $= 4041{,}6$ Volt/cm und hat die Dimension einer Feldstärke, δ ist die Schlagweite in Zentimeter und

$$Q = k\frac{\delta_{\ddot{u}}}{\delta_0} - \sqrt{k}\,\frac{\delta_{\ddot{u}} - \delta}{\delta_0}\cdot e^{\ln\sqrt{k}\left(1-\frac{\delta}{\delta_{\ddot{u}}}\right)}\text{***} \tag{2a}$$

die Elektrodenfunktion; diese hat die Dimension eines Potentials. Es bedeutet ferner

$$\delta_{\ddot{u}} = rD + \delta_0 \tag{3}$$

die charakteristische Schlagweite beim Funkenpotential, bei der die Feldstärke $V_{\ddot{u}}/\delta_{\ddot{u}} = \mathfrak{E}_{\ddot{u}} = 13875$ Volt/cm $=$ konstant ist****. D bedeutet den Durchmesser kugelförmiger Elektroden, oder bei anders geformten Elektroden, z. B. ebenen Platten, den äquivalenten Elektrodendurchmesser; $r = 1{,}4356$ ist eine Konstante und $\delta_0 = 4{,}11$ cm. Es wurde gezeigt, daß sich bei dem durch die Schlagweite $\delta_{\ddot{u}}$ in (3) ausgezeichneten Elektrodenabstand das Funkenpotential für Drucke p kleiner

---

* Ann. d. Phys. (4) **82**, 275, 1927, Gleichung (16).

** Verh. d. Naturf. Ges. Basel **38**, 111, 1927.

*** Ann. d. Phys. (4) **83**, 565, 1927.

**** Townsend (Marx, Handb. d. Radiologie I, S. 379) sagt: „Die Untersuchung hat gezeigt, daß das Funkenpotential als das Potential angesehen werden kann, das erforderlich ist, einen sehr geringen Strom aufrecht zu erhalten"; ferner: „Wenn der Strom sehr gering ist, so daß die Ladung im Gas vernachlässigt werden kann, so ist das Feld zwischen den Platten (Elektroden) gleichförmig". Man darf daher in diesem Falle sehr wohl, auch bei der Gasentladung in Luft, von Atmosphärendruck von einer Feldstärke sprechen.

als Atmosphärendruck als Funktion $V_v = \varphi\,(p \cdot \delta_{ü})$ mit Erfolg darstellen läßt. Das Minimumpotential ergibt sich dann zu 300 Volt gleich einer elektrostatischen Einheit des Potentials*.

Für $D = 0$, d. h. für das Elektrodenpaar Spitze–Platte am Induktorium, wird nach (3) $\delta_{ü} = \delta_0$. Der Ausdruck (2a) geht dann über in

$$Q_{D=0} = k - \sqrt{k}\left(1 - \frac{\delta}{\delta_0}\right) \cdot e^{\ln \sqrt{k}\left(1 - \frac{\delta}{\delta_0}\right)}. \tag{2b}$$

Für die Schlagweite $\delta = \delta_0$ wird das zweite Glied rechts in (2b) gleich Null, und die Elektrodenfunktion erhält den einfachen Ausdruck

$$Q_{\substack{D=0 \\ \delta \geqq \delta_0}} = k. \tag{2c}$$

In der linearen Gleichung für die Funkenspannung

$$V_l = a\,\delta + k, \tag{4}$$

die mit dem Elektrodenpaar Spitze–Platte am Induktorium für Schlagweiten $\delta \geqq 4{,}11$ cm gilt**, kommt die Elektrodenfunktion k als ein Potential eindeutig zum Ausdruck. So lange das Potential k eben erreicht, aber nicht überschritten wird, kommt eine Funkenentladung nicht zustande; das Feld ist gewissermaßen elektrostatisch. Dadurch wird die Townsendsche Bedingung erfüllt, wonach durch sehr schwache Ströme eine Feldverzerrung nicht herbeigeführt wird. Das Feld der Elektrodenfunktion ist daher, solange das Potential derselben nicht überschritten wird, in hohem Maße als homogen anzusehen und deshalb für die Bestimmung der Ladung q eines Trägers besonders geeignet.

Wir können uns dann k vorstellen als das Potential einer gleichmäßig mit der Raumdichte ϱ geladenen Kugel im Luftraum auf deren Mittelpunkt — hier die Spitze der positiven Elektrode. Das Potential einer solchen Kugel läßt sich bekanntlich darstellen durch Summierung der Potentiale unendlich vieler, innerhalb der Kugel gedachter Kugelschalen von der Dicke dr, deren jede den Anteil $\frac{4\pi r^2 dr\,\varrho}{r}$ hat, dann ist

$$k = 4\pi\varrho \int_{r=0}^{r=\delta} r\,dr = 2\pi\varrho\,\delta^2. \tag{5a}$$

Wir können nun nach dieser Gleichung formal schreiben:

$$2\pi\varrho\,\delta = \frac{k}{\delta}. \tag{5b}$$

---

* ZS. f. Phys. **52**, 130, 1928.

** Ann. d. Phys. (4) **82**, 279, 1927; Verh. d. Naturf. Ges. Basel **38**, 111, 1927.

Hierin ist $k/\delta = \mathfrak{E}$ eine Feldstärke; damit auch die linke Seite in (5b) die Dimension einer Feldstärke annimmt, muß $2\pi\varrho\delta$ durch die Dielektrizitätskonstante dividiert werden. Wir erhalten dann, indem wir die Dielektrizitätskonstante ε gleich auf die rechte Seite hinübernehmen:

$$2\pi\varrho\delta = \frac{k}{\delta}\varepsilon = \mathfrak{E}\varepsilon.$$

Diese Gleichung drückt die dielektrische Verschiebung beim Potential k aus; setzen wir für $\frac{k}{\delta}\varepsilon = \mathfrak{D}_k$, so können wir schreiben

$$2\pi\varrho\delta = \mathfrak{D}_k. \tag{6}$$

Auf diesen Ausdruck werden wir zurückkommen.

In den vorhergehenden Gleichungen sind die Träger und deren Ladung nicht berücksichtigt.

Wir folgen nun den Ausführungen Schumanns*, der nach Townsends Theorie eine anschauliche Darstellung der Stromdichte in einem Gase gibt: „Gegeben seien zwei ebene Elektroden im Abstand δ, von denen die linke negativ, die rechte positiv geladen sei. Dann bewegen sich die negativen Teilchen im Sinne der positiven Achse, die positiven Teilchen entgegengesetzt; die Dichte der negativen Teilchen sei mit n, die der positiven Teilchen mit p bezeichnet. Die Verschiebungsgeschwindigkeit (geordnete Wanderungsgeschwindigkeit) der negativen Teilchen sei v, die der positiven u cm/sec. Jedes Teilchen sei mit der Ladung q behaftet. Dann ist die Stromdichte i gegeben durch die Summe der in der Sekunde durch die Querschnittseinheit hindurchtretenden positiven und negativen Ladungen

$$i = (n v + p u)\, q = \varepsilon q.“ \tag{7}$$

Für unseren Zweck haben wir uns über die Gesetze, nach denen die Träger erzeugt werden, die bei Schumann a. a. O. ausführlich behandelt sind, keine Rechenschaft zu geben. Wir haben nur festzustellen, daß wir mit $i_k = \varepsilon_k q$ die Stromdichte bezeichnen im Zustand des Feldes der Elektrodenfunktion, wenn diese das Potential k eben erreicht, dagegen das Funkenpotential V nicht erreicht wird.

Multiplizieren wir die Stromdichte i_k mit der Zeit, so erhalten wir den Fluß pro Flächeneinheit, also ebenfalls die dielektrische Verschiebung beim Potential k, die dann lautet:

$$\varepsilon_k q t = \mathfrak{D}_k. \tag{8}$$

* W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen, S. 101. Berlin, Springer, 1923.

Die Dimension dieser Gleichung läßt sich nachprüfen, indem $z\,q\,t/\varepsilon = \mathfrak{E}$ gesetzt wird. Man erhält dann in beiden Systemen eine Feldstärke, wie es sein muß. Wir können nun die Gleichung (6) mit (8), die beide die dielektrische Verschiebung beim Potential k darstellen, gleich setzen und erhalten dann

$$2\pi\varrho\,\delta = z_k\,q\,t. \tag{9}$$

In dem Ausdruck (8) ist $z_k t = \mathfrak{D}_k/q$ die Flächendichte der Träger, dann ist $z_k t/\delta$ die Raumdichte der Träger. Dividieren wir daher (9) beiderseits durch δ und setzen wir die Raumdichte der Träger $z_k t/\delta = N$, so lautet die Gleichung

$$2\pi\varrho = q\,N. \tag{10a}$$

Diese Gleichung hat die Dimension einer Raumdichte der Ladung. Aus (10a) läßt sich bilden

$$\frac{\varrho}{N} = \frac{q}{2\pi}. \tag{10b}$$

Nun ist ϱ die Dichte der Ladung, N die Dichte der Träger, der Quotient gibt daher die Ladung eines Trägers.

Nach Schumann* sind die Townsendschen Grenzbedingungen für das Zustandekommen der selbständigen Entladung, d. h. wenn alle Ionen im Gas erzeugt werden, für $r = 0$, $(n\,v)_0 = 0$ und $(p\,u)_0 = \varepsilon$, und für $r = \delta$, $(n\,v)_\delta = \varepsilon$ und $(p\,u)_\delta = 0$.

Setzt man das Potential

$$k = (n\,v + p\,u)_k \frac{q\,t\,\delta_0}{\varepsilon},$$

so wird nach den Grenzbedingungen für das Zustandekommen der selbständigen Entladung im kritischen Zustand vor der Zündung, wo $r = \delta_0$ ist, die Stromdichte

$$\frac{k\,\varepsilon}{t\,\delta_0} = (n\,v)_k\,q = z_k\,q;^{**}$$

n ist die Dichte der negativen Teilchen.

Die Ladung des durch die Elektrodenfunktion verursachten Feldes, unmittelbar vor der Zündung, ist daher negativ. Die Träger dieser Ladung sind dann freie Elektronen.

---

* A. a. O., S. 104; auch Townsend (Marx, Handb. d. Radiologie I, S. 379).

** Die Gleichung läßt sich auch schreiben $k/\delta_0 = z_k\,q\,t/\varepsilon$ und wird damit übereinstimmend mit der aus (8) abgeleiteten Gleichung für die Feldstärke.

Wir schreiben auf Grund dieser Erwägungen in (10b) $\varrho/N = e$, d. h. gleich der Elementarladung des freien Elektrons. Dann ist aber auch $q/2\pi = e$ und daher die Ladung

$$q = 2\pi e.$$

Sinngemäß ist dann q die Ladung des positiven Trägers, also auch des Wasserstoffatomkernes, die nach vorstehendem um den Faktor 2π größer ist als die Ladung des freien Elektrons.

Da im Atomverband, z. B. beim Wasserstoffatom, die Elektronenladung gleich der Kernladung sein muß, damit das Wasserstoffatom elektrisch neutral wird, so erfährt das Elektron durch Anlagerung an den Kern auf irgend eine Weise eine Änderung der Ladung. Die entgegengesetzte Änderung der Ladung des Elektrons muß vor sich gehen, wenn das Elektron vom Atomkern entfernt wird. Die Gesetze, nach denen diese Änderungen vor sich gehen, bleiben eine Frage für sich, die hier nicht untersucht werden kann. Auf alle Fälle ist das vorliegende Ergebnis geeignet, der von Gleichschen Hypothese von der veränderlichen Elementarladung* weitgehende Beachtung zu schenken.

Nach den vorstehenden Ausführungen wäre nicht e, sondern $q = 2\pi e$ die wahre Elementarladung. Diese ergibt sich, wie a. a. O.** gezeigt werden konnte, aus der Energiegleichung beim Minimumpotential

$$e V_k = 2 h \nu_k,$$

wenn die Gleichung beiderseits mit 2π multipliziert wird zu

$$2\pi e = \frac{c \,.\, 10^{-19}\,\mathrm{g\,cm\,sec^{-1}}}{V_k}, \tag{11}$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit und $V_k = 1$ elst. CGS-Einh.; damit wird die Elementarladung

$$2\pi e = 3 \,.\, 10^{-9}\,\text{elst. Einh.} \tag{12}$$

und die Ladung des freien Elektrons

$$e = 4{,}774648 \ldots 10^{-10}\,\text{elst. Einh.}$$

Im Widerspruch mit einer veränderlichen Elementarladung steht scheinbar die Beziehung zwischen der Ladung des Grammäquivalents F, der Loschmidtschen Zahl für das Mol N und der Elementarladung. Setzt man die Elementarladung $= e$, so lautet die Beziehung $Ne = F$.

---

* G. von Gleich, Ann. d. Phys. (4) **83**, 247, 1927.

** ZS. f. Phys. **53**, 154, 1929.

Setzt man dagegen die Elementarladung $= q = 2\pi e$, so wird $Nq = F2\pi$, d. h. die Ladung des Grammäquivalents würde sich um den Faktor 2π zu groß ergeben. Dieser Widerspruch mit der als sicher bekannten Äquivalentladung F läßt sich nur erklären durch eine Änderung der Dichte infolge der Ionisierung eines neutralen gasförmigen oder flüssigen Mediums. Das zeigt sich, wenn die Ladung $F2\pi$ durch das Molvolumen (M. V.) und die Ladung q dividiert wird. Die Loschmidtsche Zahl, die für ein neutrales Gas $= L$ in 1 cm³ ist, ändert sich dann nicht, wenn man schreibt $\frac{F \cdot 2\pi}{q\,(\text{M. V.})} = L$. Da aber F nicht um 2π größer gesetzt werden darf, ergibt sich folglich die Dichte der ionisierten Träger $\frac{F}{q\,(\text{M. V.})} = \frac{L}{2\pi}$, d. h. um den Faktor 2π kleiner. Indem das übersehen wird, folgt $Ne = F$ statt $N\frac{q}{2\pi} = F$. Läßt sich das experimentell nachweisen, so würde dieser Widerspruch verschwinden.

Ein ähnlicher Widerspruch liegt, ebenfalls scheinbar, in der sich aus der Energiegleichung für das Minimumpotential ergebenden Elementarladung, die mit dem Millikanschen Werte übereinstimmt*. Das rührt daher, daß die Konstante aus der Quantengleichung $\alpha = \frac{hc}{e}$ statt $\alpha' = \frac{hc}{q}$ gesetzt wurde. α' ist um den Faktor 2π kleiner als α. Setzt man in die Energiegleichung beim Minimumpotential die Elementarladung $= e$, so ergibt sich die Ladung $e = \frac{2h\nu_k}{V_k}$; setzt man dagegen die Elementarladung $= q$, so ergibt sich die Ladung $e = \frac{4\pi h\nu_k}{2\pi V_k}$.** Die Gleichung (9) a. a. O.*** für die Darstellung der Funktion $V_v = \varphi(p \cdot \delta_{\bar{u}}) = \varphi(\lambda)$ lautet dann $V_v = \beta\lambda + \frac{2\pi\alpha'}{\lambda}$, worin $2\pi\alpha' = \alpha$ ist, so daß an den numerischen Werten der Konstanten in dieser Gleichung sich nichts ändert.

In beiden Fällen, sowohl bei der Bestimmung der Loschmidtschen Zahl aus dem Grammäquivalent und der Elementarladung als auch bei der Energiegleichung für das Minimumpotential ändert sich am Resultat nichts, ob die Elementarladung $= e$ oder $= 2\pi e$ in die betreffenden Gleichungen eingesetzt wird.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 890, 1929.
** Ebenda **53**, 154, 1929.
*** Ebenda **52**, 130, 1928; **54**, 300, 1929, Gleichung (1).

Um der Elementarladung $q = 2\pi e = e_0$ Rechnung zu tragen, haben wir die erweiterte Elementarenergiegleichung (9″) a. a. O.* in der Form zu schreiben:

$$e_0 V = 2\pi h\left(\nu + \frac{\nu_k^2}{\nu}\right)\text{Erg}, \tag{13}$$

die mit $\nu = c/\lambda$ übergeht in

$$e_0 V = 2\pi h\left(\frac{c}{\lambda} + \frac{c \cdot \lambda}{\lambda_k^2}\right)\text{Erg}. \tag{13a}$$

Nach (18) a. a. O.** können wir schreiben

$$2\pi h = \frac{\lambda_k}{2} \cdot [10^{-19}]^{***}$$

und nach (11) schreiben wir

$$e_0 = \frac{c \cdot [10^{-19}]}{V_k}^{***}.$$

Indem wir das in (13a) einsetzen, lautet die Gleichung

$$\frac{c \cdot [10^{-19}]}{V_k} \cdot V = c \cdot \frac{\lambda_k}{2} \cdot [10^{-19}] \cdot \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda_k^2}\right),$$

woraus wir die äußerst charakteristische Gleichung für die Darstellung der Funktion $V_v = \varphi(p \cdot \delta_{\ddot{u}}) = \varphi(\lambda)$ erhalten, indem wir $V = V_v$ setzen:

$$\underline{V_v = \frac{V_k}{2}\left(\frac{\lambda_k}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda_k}\right),} \tag{14}$$

auf die wir gleich zurückkommen.

Erinnern wir uns daran, daß $\lambda = p \cdot \delta_{\ddot{u}}$, also auch $\lambda_k = p_k \cdot \delta_{\ddot{u}}$ gesetzt werden kann****, und setzen das in (14) ein, so hebt sich $\delta_{\ddot{u}}$ im Zähler und Nenner, und die Funkenspannung als Funktion des Druckes läßt sich ebenso übersichtlich darstellen durch

$$V_v = \frac{V_k}{2}\left(\frac{p_k}{p} + \frac{p}{p_k}\right), \tag{14a}$$

worin p_k den kritischen Druck beim Minimumpotential bedeutet. Es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß p_k nicht wie λ_k eine Konstante ist, sondern sich mit der Elektrodenanordnung und dem dadurch bedingten funktionellen Elektrodenabstand ändert†.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 890, 1929.

** Ebenda **53**, 154, 1929.

*** Die Klammer [ ] bedeutet, daß die Zehnerpotenz eine Dimension hat.

**** ZS. f. Phys. **52**, 134, 1928.

† Ebenda **52**, 136, 1928.

Setzt man das Minimumpotential $V_k = 300$ Volt und die kritische Wellenlänge bei demselben $\lambda_k = 82{,}161$ Å.-E. und multipliziert (14) mit diesen Konstanten, so ergibt sich die numerische Gleichung

$$V_v = \frac{12324{,}15}{\lambda} + 1{,}825683 \,.\, \lambda \text{ Volt}, \ \lambda \text{ Å.-E.}, \qquad (14\text{b})$$

die vollkommen mit der Gleichung (9) a. a. O.* übereinstimmt, mit der sich die Funkenspannung für Drucke $p \gtrless 760$ mm Hg zwischen $\lambda = \lambda_{ü}$ bei Atmosphärendruck und $\lambda = \lambda_{\text{min.}} = \frac{\lambda_k^2}{\lambda_{ü}}$ bei einem Druck $p < p_k$ in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen läßt, wie daselbst ausführlich gezeigt werden konnte.

Setzt man $\frac{hc}{\lambda_k} = \frac{eV_k}{2}$ anstatt $\frac{hc}{\lambda}$ in Gleichung (9') a. a. O.** vor die Klammer, so hebt sich e und die Gleichung (9') wird gleichlautend mit der obigen Gleichung (14). Damit bestätigt sich, was schon hervorgehoben wurde, daß die Elementarenergiegleichung in bezug auf die Größe der Elementarladung nichts Bestimmtes aussagt.

Multipliziert man die Gleichung (14) beiderseits mit e_0 und drückt V_v und V_k in CGS-Einheiten aus, so ergibt sich die nicht minder charakteristische Energiegleichung

$$e_0 V = \frac{e_0 V_k}{2}\left(\frac{\lambda_k}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) \text{Erg}, \qquad (13\text{b})$$

die, nach (17) a. a. O.*** für $e_0 V_k = 4\pi h \nu_k$, ferner für $2\pi\nu_k = \omega_k$ eingesetzt, übergeht in

$$e_0 V = h\omega_k\left(\frac{\lambda_k}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) \text{Erg}. \qquad (13\text{c})$$

In dieser Gleichung ist ω_k die Kreisfrequenz beim Minimumpotential. Für $\lambda = \lambda_k$ geht (13c) in die Energiegleichung für das Minimumpotential

$$e_0 V_k = 2h\omega_k \text{ Erg}. \qquad (13\text{d})$$

über.

Herr Sommerfeld, dessen Ausführungen auf dem Boden der konstanten Ladung und veränderlichen Masse fußen, äußert****, es sei zu bedauern, daß Planck bei der Einführung seiner Konstanten das Energieelement $h\nu$ und nicht $h\omega$ genannt habe. Im letzteren Falle wäre wegen $\omega = 2\pi\nu$ der Wert von h gleich $\frac{1}{2\pi} \cdot 6{,}55 \,.\, 10^{-27}$ erg sec.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 130, 1928.

** Ebenda **52**, 747, 1928.

*** Ebenda **53**, 154, 1929.

**** Arnold Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband (Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1929.) S. 6, Fußnote.

In (13c/d) ergibt sich nun infolge $e_0 = 2\pi e$ das Energieelement $h\omega$ ohne die Notwendigkeit, den Wert des Planckschen Wirkungsquantums ändern zu müssen.

Es ergibt sich auch eine interessante Beziehung zwischen der de Broglieschen Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv},$$

mit $k = \frac{2\pi mv}{h}$, und der kritischen Wellenlänge beim Minimumpotential in unserer, hier mehrfach herangezogenen Gleichung (18) a. a. O **

$$\lambda_k = \frac{4\pi h}{[10^{-19}\,\mathrm{g\,cm\,sec^{-1}}]} = \frac{4\pi h}{(mv)_k},$$

worin der Nenner 10^{-19} die Dimension einer Bewegungsgröße mv hat. Der Faktor 4π, um den der Zähler in unserer Gleichung größer ist als in der de Broglieschen Gleichung, rührt daher, daß einerseits nach der erweiterten Quantengleichung $eV_k = 2h\nu_k$ ist und sich dadurch um den Faktor 2 von der ursprünglichen Quantengleichung $eV_k = h\nu_k$ unterscheidet, und andererseits unter der Annahme einer veränderlichen Ladung die wahre Elementarladung nicht e, sondern $2\pi e$ ist. Die Wellenlänge λ_k ist daher um den Faktor 4π größer als die de Broglie sche Wellenlänge***.

Die angeführten Beispiele sollen nur zeigen, daß sowohl nach der einen als nach der anderen Hypothese durchgeführte Rechnungen eine gewisse Ähnlichkeit erhalten können, so daß sich daraus nicht ohne weiteres erkennen läßt, welcher Annahme die größere Berechtigung zukommt. Die Bedeutung der vorliegenden Untersuchung liegt deshalb darin, daß die für das Funkenpotential in Luft von Atmosphärendruck gefundene Darstellung als Summe einer linearen Funktion der Schlagweite und einer Elektrodenfunktion und die aus der letzteren gezogenen Schlüsse geeignet erscheinen, eine Aufklärung über die wahre Elementarladung und damit auch über die Frage: veränderliche Masse oder Ladung? herbeizuführen. Ob man diesem Dualismus nicht überhaupt eine zu weitgehende Bedeutung beilegt? So lange nicht erklärt werden kann, worin sich Masse und elektrische Ladung unterscheiden und der Ausspruch, elektrische Ladung sei Masse, zu Recht bestehen soll, läßt sich schwer behaupten, daß eine Änderung der einen ohne Änderung der anderen vor

* Arnold Sommerfeld, a. a. O., S. 8.
** ZS. f. Phys. **53**, 154, 1929.
*** Vgl. Fußnote S. 788.

sich gehen könne. Sollte nicht vielmehr die ursprüngliche Quantengleichung $eV = h\nu$, die, wie in den vorhergehenden Veröffentlichungen nachgewiesen werden konnte, den Erfahrungen nicht vollkommen entspricht, und deren Fehler sich gerade im Gebiet der optischen Spektren besonders stark auswirken, Verwirrungen angerichtet haben, aus denen der richtige Weg schwer herauszufinden ist? Mit diesen Andeutungen soll das in den früheren Veröffentlichungen umschriebene Ziel, das der Verfasser sich gesetzt hat, nicht überschritten werden.

Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung dürfte es von Interesse sein, auf einige Folgerungen hinzuweisen, die sich ergeben, wenn die Ladung $q = 2\pi e = e_0$ in die von Gleichschen Formeln für veränderliche Ladung eingesetzt wird*. So ergibt sich nach $e = e_0\sqrt{1-\beta^2}$, wo $\beta = v/c$, c Lichtgeschwindigkeit bedeutet, die Geschwindigkeit des freien Elektrons zu $v = 2{,}96 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$ und damit in guter Annäherung an die an Radium bestimmte größte Geschwindigkeit der β-Strahlen. Die Energiegleichung für das freie Elektron nimmt dann die Form an

$$E_e = mc^2(2\pi - 1).$$

Mit $m = 8{,}99 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{g}$, $h = 65{,}382 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{Erg\,sec.}$** ergibt sich aus $E_e/h\nu_e = 65{,}382 \cdot 10^{19}\,\mathrm{sec^{-1}}$. Hieraus folgt

$$h\nu_e = E_e = 65{,}382^2 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{Erg}.$$

Wir schreiben nun

$$\nu_e = \frac{65{,}382}{10^{-19}}\,\mathrm{sec^{-1}}. \tag{15}$$

Der Nenner in dieser Gleichung stimmt überein mit der Zehnerpotenz in der Gleichung (11). Wir erhielten diese Zehnerpotenz erstmals in der Gleichung (18) a. a. O.***

$$\frac{4\pi h}{\lambda_k} = 10^{-19}\,\mathrm{cm\,g\,sec^{-1}}.$$

Setzt man den Ausdruck links für 10^{-19} in (15) ein, so lautet die Gleichung

$$65{,}382 = \frac{4\pi h \nu_e}{\lambda_k}\,\mathrm{Dyn}^{****}.$$

---

* G. v. Gleich, Ann. d. Phys. (4) **83**, 247, 1927.

** ZS. f. Phys. **54**, 300, 1929; der genauere Wert ist $h = 65{,}381\,74 \cdot 10^{-28}$ Erg sec.

*** ZS. f. Phys. **53**, 154, 1929.

**** Man erhält daraus auch, mit $65{,}382 = H$ gesetzt, $4\pi E_e = H\lambda_k$. Setzt man hierin $E_e = H^2 \cdot [10^{-9}]$, so gibt die Gleichung $\lambda_k = 4\pi H \cdot [10^{-9}]$. Der numerische Wert von $\sqrt{H\lambda_k} = \sqrt{5{,}3719 \cdot 10^{-5}} = 7{,}329 \cdot 10^{-3}$ hat die Größenordnung der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante.

Es ergibt sich hiernach für den Zahlenfaktor in dem numerischen Werte für das Plancksche Wirkungsquantum die Dimension einer Kraft, die wir mit

$$H = 65{,}382 \text{ Dyn}$$

bezeichnen. Dann läßt sich das Plancksche Wirkungsquantum in der Form

$$h = H \,.\, [10^{-28}] \text{ Dyn cm sec},$$

die Frequenz

$$\nu_e = H \,.\, [10^{19}] \text{ sec}^{-1} \text{ oder Dyn cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ sec}$$

und, indem wir $E_e = h\nu_e$ setzen, die Energie

$$E_e = H^2 \,.\, [10^{-9}] \text{ Erg oder Dyn} \frac{\text{cm g sec}^{-2}}{\text{g sec}^{-2}}$$

schreiben. Um darauf hinzuweisen, daß die Zehnerpotenzen in diesen Gleichungen Dimensionen erhalten, sind dieselben eingeklammert. Diese Dimensionen sind für:

10^{-28} [sec cm] = Zeitstrecke,
10^{-19} [g cm sec^{-1}] = Bewegungsgröße oder Impuls,
10^{9} [g sec^{-2}] = Energieflächendichte.

Die Beziehungen zwischen E, h und ν übertragen sich sinngemäß auf die Zehnerpotenzen derselben. Wo man bei der Behandlung der Ionenleitung in Gasen auf diese drei Zehnerpotenzen stößt, wird es sich daher empfehlen, zu prüfen, ob dieselben mit diesen Deutungen im Zusammenhang stehen; als Beispiel sei auf die Gleichung (18) a. a. O. verwiesen, bei der sich die Zehnerpotenz als Bewegungsgröße in der Energiegleichung für das Minimumpotential ergibt.

Nachschrift während der Korrektur:

Die Energiegleichung (13c) S. 785 müßte, wie leicht einzusehen ist, unter der Annahme einer veränderlichen Ladung (konstante Masse) lauten

$$e_0 \sqrt{1-\beta^2} \,.\, V = h\omega_k \left(\frac{\lambda_k}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda_k} \right).$$

Dagegen ändert sich (13c) für das Minimumpotential selbstverständlich nicht.

Basel, April 1929.

Über die Möglichkeit eines experimentellen Nachweises der gegenseitigen Vernichtung von Elektronen und Protonen.

Von **Conrad Lönnqvist** in Södertälje (Schweden).

(Eingegangen am 8. April 1929.)

Die gegenseitige Vernichtung von Elektronen und Protonen beim Zusammenstoß ist eine hypothetische Energiequelle, deren kosmogonische Bedeutung besonders von Eddington hervorgehoben wird. Im Anschluß an eine Bemerkung Eddingtons, daß die Protonen verschiedener Atomkerne gegen einen vernichtenden Stoß ungleich geschützt auftreten, nimmt der Verf. an, daß die Wasserstoffkerne, die freien Protonen, in erster Reihe bei Beschießung von Elektronen vernichtet werden müssen. — Um diese Hypothese experimentell zu prüfen, gilt es, die größtmögliche Anzahl Protonen und Elektronen zusammenzubringen. Dies soll durch die Bombardierung einer Säure, z. B. Salzsäure, mit β-Strahlen oder Kathodenstrahlen geschehen. — Das Resultat einer Vernichtung wird nach Eddington eine Strahlung mit $\lambda = 0{,}0000131$ Å sein, deren Massenabsorptionskoeffizient zu rund 0,0001 angenommen werden kann. — Dann berechnet man, daß die hypothetische Strahlung schon mit 1 mg Ra als Strahlungsquelle muß nachgewiesen werden können, wenn der Effekt sich seinem Maximum nähert, d. h. wenn fast jeder Zusammenstoß eine Vernichtung bewirkt. Dabei muß indessen die gleichzeitige γ-Strahlung abgeschirmt werden. — Anstatt β-Strahlen können die Kathodenstrahlen einer Lenardröhre verwendet werden. Nach dieser Methode darf ein überaus größerer Effekt erwartet werden, da die Zahl der Elektronen 10^8 mal größer und ihr Durchdringungsvermögen in einem von Coolidge konstruierten Apparate fast dasselbe wie das der β-Strahlen ist. Man darf behaupten, daß mit dieser Röhre das hypothetische Phänomen selbst dann nachgewiesen werden kann, wenn nur ein Zusammenstoß von 10^8 zur Vernichtung führt.

§ 1. Nachdem andere Energiequellen der Sternstrahlung sich als unzulänglich herausstellten, wurde neuerdings von kosmogonischen Forschern die Möglichkeit diskutiert, daß der Energieverlust durch eine direkte Umwandlung der Materie in strahlende Energie gedeckt wird.

A. S. Eddington hat die Frage in einer größeren Arbeit vom Jahre 1926 erörtert*, wo ein ganzes Kapitel diesem Gegenstand gewidmet wird.

Weder die radioaktiven Umwandlungen noch der hypothetische Aufbau des Heliums aus Wasserstoff, wobei 0,8 % der Masse in Strahlung umgewandelt werden sollen**, erweisen sich als ausreichend, um die offenbar sehr große Zeitdauer der Sternentwicklung zu erklären.

---

* A. S. Eddington, The internal constitution of the stars, Cambridge 1926, Ch. XI.

** Millikan nimmt an, daß dieser Aufbau des Heliums und anderer Elemente die Ursache der durchdringenden Höhenstrahlung ist. Vgl. S. 793.

Eddington bringt daher eine andere Energiequelle zur Erörterung, die der Kosmogonie fast unbegrenzte Möglichkeiten darbietet, nämlich die gegenseitige Vernichtung von Elektronen und Protonen, eine kühne Hypothese, die früher von verschiedenen Seiten aufgestellt worden ist. J. H. Jeans hat schon 1904 den Gedanken einer Umwandlung der Materie in strahlende Energie ausgesprochen und ist in späteren Arbeiten auf ihn zurückgekommen*. Mac Millan** hat als erster eine Kosmogonie auf diese Hypothese aufgebaut, ohne jedoch auf die Natur der Umwandlung näher einzugehen.

Eddington hat zwei Möglichkeiten im Auge. Entweder ist es ein dem Atom zugehöriges Elektron, das in eine solche Bahn hinüberspringt, daß es im Perizentrum eines der Protonen des Kernes trifft, oder es ist ein freies Elektron, das ein Atom bombardiert und dabei ein Kernproton zufälligerweise trifft.

Im ersten Falle scheint das Phänomen sich jeder Berechnung zu entziehen. Im letzteren nimmt Eddington, geradlinige Bahnen vorausgesetzt, die Anzahl der Zusammenstöße und damit die Energieerzeugung proportional ϱV an, wo ϱ die Gasdichte und V die mittlere Elektronengeschwindigkeit ist. Infolge der bei kleineren Geschwindigkeiten zunehmenden Krümmung der Bahnen wird indessen diese Anzahl proportional ϱV^{-1}.

Daß die Energieerzeugung in den Sternen keine solche Abhängigkeit von der Dichte und der Temperatur zeigt, kann nach Eddington dadurch bedingt werden, daß ungleiche Atomkerne gegen einen solchen Treffer ungleich geschützt auftreten. Die am wenigsten geschützten werden zuerst zerstört, wodurch ein „exhaustion effect" zustande kommt und das Gesetz der Energieerzeugung noch mehr abändert.

Von diesem Gedanken Eddingtons ausgehend, wurde die Hypothese von mir in einer modifizierten Form in einer Abhandlung*** entwickelt. Ich nahm an, daß die Wasserstoffkerne, die freien Protonen, die ja gegen ein Elektronenbombardement vollständig ungeschützt sind, in erster Reihe bei der Beschießung mit Elektronen vernichtet werden müssen. Im Sternengas muß in der Tat der Wasserstoff wegen der hohen Temperatur vollständig dissoziiert und ionisiert (in Protonen und Elektronen) sein.

Seitdem ist die Atomphysik durch die Wellenmechanik Schrödingers in ein neues Stadium getreten. Diese Theorie hat ausgezeichnete Resul-

---

* J. H. Jeans, Nature **70**, 101, 1904; **117**, 690, 1926; **118**, 35 (Suppl.), 1926.

** Mac Millan, Astrophys. Journal, Juli 1918 und Scientia **33**, 1923.

*** On the evolution of the stars with mass reduction, Ark. f. Math., Astr. och Fys. (A) **20**, No. 21, S. 45 u. f., 1927.

tate zur Erklärung der Mysterien des Atoms hervorgebracht und eine neue Physik der atomaren Dimensionen begründet. Es liegt deshalb nahe, sich bei der Wellenmechanik über ihre Stellung gegenüber der Möglichkeit einer gegenseitigen Vernichtung von Elektronen und Protonen und die Bedingungen dieses Phänomens Rat zu holen. Leider scheint es, als ob sie keine Antwort auf diese Frage liefern kann. Die Grundvorstellung der Wellenmechanik, daß Materie als eine Art Wellenbewegung aufgefaßt werden kann, scheint allerdings rein formal die Möglichkeit einer Umwandlung der Masse des Elektrons und Protons in strahlende Energie einzuschließen. Wie und wo aber diese Umwandlung geschehen kann, das scheint nicht aus den wellenmechanischen Gleichungen hervorzugehen, weil die Theorie die Atomkerne und speziell die Protonen beiseite gelassen hat, von denen wir ja auch eine sehr spärliche empirische Kenntnis besitzen*.

Überhaupt ist der in der Annahme positiver und negativer Elektrizitätsatome zutage getretene Dualismus der Physik nach wie vor ein unaufgeklärtes Mysterium, um so dunkler, weil es sich hier um einen sozusagen unsymmetrischen Dualismus handelt, da die beiden Arten von Elektrizitätsatomen ungleiche Massen und demzufolge (laut der elektromagnetischen Theorie) ungleiche Größen haben.

§ 2. Ich werde im folgenden einige Versuche vorschlagen, die zur Entscheidung darüber geeignet erscheinen, ob eine gegenseitige Vernichtung von Elektronen und Protonen wirklich vorkommt. Inwieweit die Schwierigkeiten hierbei überwindlich sind, vermögen die Experimentalphysiker zu beurteilen.

Es gilt offenbar, Elektronen und Protonen in größtmöglicher Anzahl zusammentreffen zu lassen, mit anderen Worten, ein möglichst intensives Bombardement von Protonen mit schnellen Elektronen als Projektilen zu bewerkstelligen. Die Elektronen sollen β-Teilchen oder Kathodenstrahlen sein, welch letztere im allgemeinen weniger schnell sind, aber dafür in größerer Anzahl zu Gebote stehen.

Aber woher sollen die Protonen erhalten werden? Am nächsten liegt es, an die Wasserstoffionen H^+ zu denken, die bei der Ionisierung

* Außer dem Gewicht und der Ladung der Kerne und ihrer Zusammensetzung aus Protonen und Elektronen kennen wir ihre ungefähren Dimensionen, die mittels der Ablenkung der α-Teilchen bei der Rutherfordschen Bombardierung erhalten werden können. Demgemäß sollte z. B. die Summe der Halbmesser eines Helium- und eines Wasserstoffkernes den Wert $1{,}7 \cdot 10^{-13}$ cm haben. Der Radius des letzteren ist dagegen nach der elektromagnetischen Theorie nur 10^{-16} cm.

des Wasserstoffgases erhalten werden können. Es zeigt sich aber, daß ihre Anzahl mit unseren experimentellen Hilfsmitteln bei weitem nicht für unseren Zweck, den Nachweis ihrer Vernichtung, ausreicht.

Nun existieren ja aber Protonen oder Wasserstoffionen in überaus stärkerer Konzentration in jeder wässerigen Säure, wenn die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius richtig ist.

Die hier vorgeschlagenen Versuche beabsichtigen darum ein Bombardement einer Säure mit β-Strahlen oder Kathodenstrahlen.

§ 3. Bei der Berechnung der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Protonen können wir uns, da nur ein Überschlag beabsichtigt wird, auf geradlinige Bahnen beschränken. Die Abbiegung der Elektronenbahn gegen das Proton, wodurch die Treffwahrscheinlichkeit gesteigert wird, mag also beiseite gelassen werden*. Weiterhin werde ich für den Radius des Elektrons und des Protons mit den Werten rechnen, die durch die elektromagnetische Theorie geliefert werden, nämlich für das Elektron $1{,}87 \cdot 10^{-13}$ cm und für das Proton 10^{-16} cm. Der letztere Wert kann offenbar im Vergleich mit dem früheren vernachlässigt werden.

Ich setze voraus, daß die Wellenmechanik das Resultat der Behandlung dieses Stoßproblems nicht wesentlich abändern kann**, und insbesondere, daß die aus der elektromagnetischen Theorie berechnete Größe der Elektronen und Protonen feststeht. Ob dann eine Vernichtung bei jedem so berechneten Zusammenstoß oder nur bei einem Bruchteil eintritt, mögen die Experimente entscheiden.

Auf welche Weise soll nun eine etwaige Vernichtung von Elektronen und Protonen zum Ausdruck kommen und nachgewiesen werden?

---

* Eddington berechnet (l. c., S. 245—246), daß, wenn die Perizentrumdistanz σ' („the radius of the true target") und der Abstand der ursprünglichen Bewegungsrichtung vom Kernzentrum für ein Elektron, das den Kern streift, σ („the radius of the apparent target") ist, die Gleichung gilt:

$$\sigma^2 = \sigma'^2 + Zb(Zb + 2\sigma')\frac{c^2}{V^2},$$

wo b der Elektronenradius und Z die Atomzahl ist. In unserem Falle ist $Z = 1$, und b kann gleich σ' gesetzt werden, weil der Protonenradius vernachlässigt werden kann. Man erhält also $\sigma^2 = \sigma'^2\left(1 + 3\frac{c^2}{V^2}\right)$. Wenn z. B. $V = \frac{2}{3}c$ ist, hat man $\sigma^2 = 7{,}75\,\sigma'^2$, und die Stoßfrequenz wird somit ungefähr 8 mal größer als für geradlinige Bahnen.

** Ich kann hier nur auf eine Arbeit von W. Gordon hinweisen: Über den Stoß zweier Punktladungen nach der Wellenmechanik, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928. Nach dieser ergibt sich die Rutherfordsche Streuformel für α-Strahlen auch aus der Wellenmechanik, wobei allerdings mit Punktladungen gerechnet wird.

Eddington findet es ziemlich wahrscheinlich, daß die Vernichtung eines solchen Paares die Entstehung eines Strahlungsquantums veranlaßt. Mit dieser Voraussetzung berechnet er die Frequenz der Strahlung aus der Gleichung $Hc^2 = h\nu$, wonach

$$\lambda = 0{,}000\,013\,1\ \text{Å}^*.$$

Laut dieser Berechnung soll also die Vernichtung eine Strahlung von ungemein kurzwelliger und demgemäß durchdringender Art verursachen. Diese Strahlen sollen dann durch ihre Ionisierungswirkungen nachgewiesen werden, wie etwa die in letzter Zeit viel studierte durchdringende Höhenstrahlung.

Eddington bemerkt, daß die obige hypothetische Strahlung alles durchdringen würde („to the end of the world"), wenn sie nicht durch den Comptoneffekt allmählich in eine Strahlung niedriger Frequenz umgewandelt würde. Da die Strahlen durch den Comptoneffekt absorbiert werden, kann ihr Absorptionskoeffizient aus der Wellenlänge leicht berechnet werden. Nach einer Formel von Compton oder Dirac wird der Absorptionskoeffizient nahezu der Wellenlänge proportional. Millikan** hat die Formel auf die Höhenstrahlung angewandt, um aus ihrer Absorption ihre Wellenlänge zu berechnen. Er hebt hervor, daß die Formel nicht ganz sicher ist — sie ist bis jetzt nur für die Wellenlängen der γ-Strahlen experimentell bestätigt worden —, aber er hält sie doch für wahrscheinlich.

Millikan und Cameron*** haben neuerdings Absorptionsbänder der Höhenstrahlung mit den Massenabsorptionskoeffizienten 0,0004, 0,0008 und 0,0035 konstatiert. Für den härtesten Bestandteil der Höhenstrahlung finden sie eine Wellenlänge 0,000 08 Å. Es mag bemerkt werden, daß Millikan als Ursache der Strahlung auch die Vernichtung von Elektronen und Protonen diskutiert, obgleich er die Strahlen zu weich findet, um diesen Ursprung zu haben.

Einer Wellenlänge 0,000 0131 Å würde gemäß der genannten Formel ein Absorptionskoeffizient von etwa 0,000 06 bis 0,000 07 entsprechen. In den folgenden Berechnungen habe ich ihn rund gleich 0,0001 gesetzt.

---

* l. c. S. 316. Jeans und Millikan nehmen ebenfalls an, daß die Vernichtung eine Strahlung von dieser Wellenlänge hervorbringen muß.

** R. A. Millikan, Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs, Ann. d. Phys. **79**, 572, 1926.

*** R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928, Nr. 6; **32**, 1928, Nr. 4.

§ 4. Ich werde zuerst das Bombardement einer Säure mit β-Strahlen betrachten*. Wenn ein β-Teilchen mit dem Radius $1{,}87 \cdot 10^{-13}$ cm in der Säure durchschnittlich eine Strecke l cm zurücklegt, so durchfliegt es ein Volumen $= 11 l \cdot 10^{-26}$ cm^3. Wenn die Säure (z. B. Salzsäure) n-normal ist, so enthält sie $0{,}001\, n$ Grammoleküle/cm^3. Sei schließlich der Dissoziationsgrad d, so wird die Anzahl der Wasserstoffionen $0{,}001\, n d \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23}$ cm^3. Innerhalb des Volumens, das jedes β-Teilchen durchschnittlich durchfliegt, müssen sich also $66{,}7\, l n d \cdot 10^{-6}$ Protonen befinden.

Die Anzahl der von der Strahlungsquelle in der Sekunde ausgesandten β-Teilchen sei B. Man erhält somit

$$66{,}7\, B l n d \cdot 10^{-6} \text{ Zusammenstöße/Sekunden.}$$

Da $n d$ bis 2 gesteigert werden kann, l von der Größenordnung 0,1 und B bei 1 mg Ra (im Gleichgewicht mit den Zersetzungsprodukten) etwa 10^8 ist, so sieht man, daß man sogar mit einer schwachen Strahlungsquelle eine beträchtliche Anzahl Zusammenstöße erhält.

Wenn nun ein Zusammenstoß eine Vernichtung herbeiführt, so muß aus der Masse $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g eines Wasserstoffatoms eine Energiemenge

$$m c^2 = 1{,}66 \cdot 10^{-24} \cdot 9 \cdot 10^{20} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ erg}$$

erhalten werden. Die so hervorgebrachte strahlende Energie soll durch ihre Ionisierung von Luftmolekülen nachgewiesen werden. Wenn die Ionisierungsenergie der letzteren einer Ionisierungsspannung V Volt entspricht (wobei 1 Volt der Energie $1{,}59 \cdot 10^{-12}$ erg entspricht), so wird die durch den Zusammenstoß erhaltene Energie zur Erzeugung von

$$\frac{15 \cdot 10^{-4}}{1{,}59 \cdot V \cdot 10^{-12}} \text{ Ionenpaaren}$$

ausreichen.

Wenn jeder Zusammenstoß eine Vernichtung herbeiführt, so müssen also die sämtlichen Zusammenstöße der in der Sekunde ausgesandten Elektronen eine Strahlung verursachen, die

$$\left.\begin{aligned} J &= 66{,}7\, B l n d \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}}{1{,}59 \cdot V \cdot 10^{-12}} \\ &= 62\,700\, \frac{B l n d}{V} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{Sekunden}} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

geben kann.

* Der Leser wird sich vielleicht fragen, ob eine solche Bombardierung nicht schon früher veranlaßt und studiert werden muß, z. B. bei Messungen der Absorption der β-Strahlen in verschiedenen Medien, und dabei auch in Säuren. Ich komme auf diese Frage (S. 795) zurück und will hier nur hervorheben, daß man dabei nicht die begleitenden γ-Strahlen abgeschirmt hat, weshalb die hypothetische Strahlung nicht nachgewiesen werden konnte.

Mit dem Elektroskop wird die pro Kubikzentimeter und Sekunde erhaltene Ionisierung i gemessen. Für ihre Abhängigkeit von dem Abstand r der Strahlungsquelle gilt dann:

$$i = \frac{K}{r^2} \cdot e^{-\mu r} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}},$$

wo μ der Absorptionskoeffizient ist.

K wird durch das Integral bestimmt:

$$\int_0^\infty i \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi K}{\mu} = 62\,700 \frac{Bl n d}{V},$$

woraus

$$K = 4990 \cdot \frac{\mu B l n d}{V}.$$

Für i wird schließlich erhalten:

$$i = \frac{4990\,\mu B l n d}{V} \cdot \frac{e^{-\mu r}}{r^2} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}}. \tag{2}$$

Nun hat Eve* gefunden, daß die γ-Strahlung von Q g Radium (im Gleichgewicht) im Abstand r die Ionisierung

$$i_1 = 4{,}0\, Q \cdot 10^9 \cdot \frac{e^{-\mu_1 r}}{r^2} \frac{\text{Ionenpaare}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \tag{3}$$

erzeugt.

Wir können darum jetzt den Ionisierungseffekt der γ-Strahlen von z. B. 1 g Ra und die entsprechende Wirkung der hypothetischen Strahlung von derselben Radiummenge vergleichen, vorausgesetzt, daß diese Strahlung existiert und ihren größtmöglichen Wert hat.

1 g Ra im Gleichgewicht soll $B = 11{,}7 \cdot 10^{10}$ β-Teilchen in der Sekunde aussenden. Für die Ionisierungsspannung V habe ich den Wert 16,25 angewendet, der ungefähr mit dem von Townsend angegebenen übereinstimmt**. Für l, die durchschnittliche Reichweite der β-Teilchen in Salzsäure, setze ich 0,1, obgleich es etwas größer sein dürfte. Schließlich setze ich $nd = 1{,}5$.

Dann finde ich

$$i = 539\,\mu \cdot 10^{10} \cdot \frac{e^{-\mu r}}{r^2}. \tag{4}$$

---

* A. S. Eve, Phil. Mag. **22**, 551, 1911; **27**, 394, 1914.

** Millikan hat mit 15 Volt, entsprechend $2{,}4 \cdot 10^{-11}$ erg, gerechnet.

Wird dieser Wert mit dem entsprechenden (3) der γ-Strahlung verglichen, so ergibt sich für gleiche Entfernungen:

$$\frac{i}{i_1} = \frac{5390\,\mu}{4},$$

weil die Exponentialfaktoren keine Rolle spielen, wenn die Messung im geringen Abstand ausgeführt wird, da μ und μ_1 kleine Größen sind.

Welcher Bruchteil die Ionisierung i durch die hypothetische Strahlung von derjenigen der γ-Strahlung ist, wird also ganz von μ, dem Absorptionskoeffizienten jener Strahlung in der Luft, abhängen.

Mit dem oben abgeleiteten Massenabsorptionskoeffizienten 0,0001 erhält man

$$\frac{i}{i_1} = \frac{539 \,.\, 0{,}0001 \,.\, 0{,}00129}{4} = 0{,}000174. \qquad (5)$$

Die hypothetische Strahlung würde also im Maximum nur mit einer Ionisierung (pro cm^3) $= 0{,}17\,‰$ von derjenigen der γ-Strahlung zur Gesamtstrahlung beitragen.

Es ist also klar, daß die γ-Strahlung abgeschirmt werden muß, wenn man die hypothetische Strahlung nachweisen will. Selbst wenn sie existiert, hatte also diese Strahlung weder bei Messungen der Aktivität salzsaurer Radiumpräparate noch bei Absorptionsbestimmungen der β-Strahlen in Säuren, wie sie besonders von Borodowsky* ausgeführt wurden, entdeckt werden können.

Zwecks Abschirmung der γ-Strahlen denken wir uns einen Bleipanzer von 20 cm Dicke. Dann muß in (3) für μ_1 nach Brommer der Wert 0,539 eingesetzt werden.

Unmittelbar hinter diesem Schirm werden also die γ-Strahlen von 1 g Ra im Abstand 20 cm eine Ionisierung hervorrufen:

$$i_1 = \frac{4 \,.\, 10^9}{400} \cdot e^{-0{,}539 \,.\, 20} = 208 \,\frac{\text{Ionenpaare}}{\text{cm}^3 \,.\, \text{sec}}.$$

Für die hypothetische Strahlung dagegen findet man aus (2) unter gleichen Umständen:

$$i = \frac{539 \,.\, 0{,}0001 \,.\, 0{,}00129 \,.\, 10^{10}}{400} \cdot e^{-0{,}0226} = 1700 \,\frac{\text{Ionenpaare}}{\text{cm}^3 \,.\, \text{sec}}.$$

Eine Ionisierung von der Stärke 1 Ionenpaar pro Kubikzentimeter und Sekunde wird oft als Einheit I gewählt. Die oben berechnete Wirkung ist somit $i = 208\ I$ und $i_1 = 1700\ I$.

---

* W. A. Borodowsky, Phil. Mag. **19**, 605, 1910.

Da das Elektroskop einen etwas größeren Abstand als die Dicke des Panzers haben muß, z. B. 30 cm, werden die genannten Werte im Verhältnis $\frac{4}{5}$ reduziert, also $i_1 = 92\ I$ und $i = 760\ I$.

Unter den genannten Umständen ist also die Wirkung der hypothetischen Strahlung etwa 8 mal so groß wie die der γ-Strahlen.

Bei den Messungen der durchdringenden Höhenstrahlung beträgt ihre Ionisierung am Meeresniveau etwa 1 bis $2\ I$.

G. Hoffmann hat zur Ausmessung dieser Strahlung einen außerordentlich empfindlichen Apparat konstruiert, der von ihm und F. Lindholm bei Messungen auf Muottas-Muraigl in der Schweiz verwendet wurde*. Dieser Apparat läßt eine Genauigkeit bei der Messung der Ionisierung von 1 bis $2\,‰$ erreichen. Unsere Größe i kann also bestimmt werden, auch wenn sie nur etwa $0{,}01\ I$ beträgt.

Die obigen Berechnungen zeigen also, daß die hypothetische Strahlung selbst mit einer so geringen Menge wie **1 mg Ra** nachgewiesen werden kann, vorausgesetzt, daß der Effekt sich dem Maximum nähert, d. h. wenn fast jeder Zusammenstoß eine Vernichtung hervorbringt.

Mit 0,1 g Ra muß die hypothetische Strahlung selbst dann nachgewiesen werden können, wenn sie nur etwa 0,001 des maximalen Betrages erreicht.

§ 5. Ich gehe alsdann zur Anwendung der Kathodenstrahlen für die Bombardierung über. Diese bieten den großen Vorteil, daß hier keine γ-Strahlen abgeschirmt zu werden brauchen. Die gleichzeitig auftretenden Röntgenstrahlen werden ja leicht durch einige Millimeter dicke Bleiplatten unschädlich gemacht.

Noch ein erheblicher Vorteil besteht darin, daß die Elektronen jetzt in ungemein größerer Anzahl erhalten werden können. Bei einer Stromstärke von 1 Amp. ist ja die Anzahl der in der Sekunde ausgeschleuderten Elektronen $6 \cdot 10^{18}$, während die entsprechende Anzahl aus 1 g Ra nur etwa 10^{11} ist. Wenn auch die Stromstärke nur 1 mA beträgt, so erhält man doch die 60000fache Anzahl derjenigen aus 1 g Ra.

Angenommen es wäre möglich, mit einer Kathodenröhre Elektronen von ungefähr derselben Geschwindigkeit wie die der β-Strahlen zu erhalten, so würde ihre Wirkung schon mit der geringen Stromstärke 2 mA etwa 100000 mal so groß werden wie diejenige eines ganzen Gramm Radium! Man könnte dann die Hoffnung haben, auch das hypothetische

* G. Hoffmann und F. Lindholm, Registrierbeobachtungen der Hessschen Ultra-γ-Strahlung auf Muottas-Muraigl (2456 m), Gerlands Beiträge zur Geophysik **20**, 12, 1928.

Phänomen nachzuweisen, wenn es nur etwa den Bruchteil 10^{-9} von dem maximalen Effekt erreicht. D. h. die Vernichtung von Elektronen und Protonen könnte nachgewiesen und gemessen werden, auch wenn nur ein Zusammenstoß von 10^9 eine Vernichtung herbeiführt.

Nun haben die Kathodenstrahlen im allgemeinen beträchtlich kleinere Geschwindigkeit und Reichweite als die β-Strahlen. Aber die Technik und Experimentalphysik haben ja hier in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte zu verzeichnen.

Ich will darum den Vorschlag machen, eine Lenardröhre anzuwenden, um das fragliche Phänomen zu suchen. Diese Röhre wurde neuerdings von W. D. Coolidge* zur hohen Vollendung gebracht. Auch W. Hofmann** in der Phönix-Röntgenröhrenfabrik in Rudolstadt hat eine hohe Leistung der Röhre erreicht.

Coolidge konnte in einer seiner Röhren eine Spannung bis 250 kV und in einer zweiten bis 350 kV verwenden. Die Anode ist (wie auch in der Röhre Hofmanns) zugleich das Fenster von 0,0127 mm Dicke und 75 mm Durchmesser, das die Strahlen durchläßt. Die Stromstärke konnte bis 2 mA gesteigert werden.

Bei 350 kV wurde eine Reichweite in der Luft von über 700 mm beobachtet. Dies soll etwa 1 mm im Wasser oder in Säure entsprechen, mit welchem Werte wir ja oben gerechnet haben. Die Geschwindigkeit wird für diese Spannung zu $2{,}4 \cdot 10^{10}$ cm/sec angegeben, und wird somit diejenige der meisten β-Teilchen übertreffen. Nach dem Durchgange durch das Fenster ist sie natürlich kleiner geworden. Aber die Reichweite in der Luft, 700 mm, zeigt, daß sie nicht viel kürzer ist als die der β-Teilchen.

Indessen hat Coolidge geplant, durch eine zwei- oder dreistufige Hintereinanderschaltung von Röhren eine noch höhere Leistung zu erreichen. Laut Mitteilungen in der Presse ist ihm dies jetzt gelungen. Coolidge soll mit 900 kV künstliche β-Strahlen mit der Geschwindigkeit $2{,}8 \cdot 10^{10}$ cm/sec erzeugt haben.

Eine Anwendung dieser Röhren zur Prüfung der eventuellen Vernichtung von Elektronen und Protonen scheint mir sehr zweckmäßig. Wie das Experiment ausgeführt werden muß, will ich dem Ermessen des Experimentalphysikers überlassen. Vielleicht wird es tunlich sein, vor das

---

* W. D. Coolidge und C. N. Moore, Journ. Franklin Inst. **202**, 722, 1926; Referat in Naturwissensch. **15**, 502, 1927 und Elektrotechn. ZS. **48**, 686, 1827.

** Elektrotechn. ZS. **49**, 27, 1928 oder W. Hofmann, Forschungen und Fortschritte, Bd. 3, S. 239.

Fenster schlechthin ein (einerseits) äußerst dünnwandiges Gefäß mit der Säure hinzustellen. (Ist die Menge der Säure groß, so wird vielleicht hierdurch genügend für die Kühlung gesorgt.) Freilich wird mit dieser Anordnung die Geschwindigkeit und damit das Durchdringungsvermögen der Strahlen von der Gefäßwand etwas geschwächt. Die obigen Rechnungen zeigen aber hinreichend deutlich, daß der hypothetische Effekt dennoch mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten ist, wenn er überhaupt existiert. Auch wenn man die genannte Schwächung berücksichtigt, darf man behaupten können, daß der Effekt hervortreten muß, auch wenn nur ein Zusammenstoß von etwa 10^8 eine Vernichtung herbeiführt.

§ 6. Die Experimente werden vermutlich größere Schwierigkeiten mit sich bringen, als der Fernstehende sich denken kann. Besonders wird es wohl nicht leicht sein, störende Ionisierung durch andere Ursachen auszuschließen. Wegen des großen Durchdringungsvermögens der gesuchten Strahlen kann ihre Vermessung aber in einem anderen Zimmer als ihre Erzeugung geschehen — unter der Voraussetzung eines nicht allzuschwachen Effektes. Ja, die Vermessung muß sogar in diesem Falle in großem Abstande von der Strahlungsquelle geschehen. Früher [S. 796, Gleichung (5)] wurde berechnet, daß die mit 1 g Radium erhaltene hypothetische Strahlung (im Maximum) ein Ionisierungsvermögen $= 0{,}17\,‰$ von demjenigen der γ-Strahlung derselben Radiummenge hat. Ist der Effekt mit einer Lenardröhre 100000 mal größer, so bekommt die hypothetische Strahlung hier eine Wirkung gleich der der γ-Strahlen von 17 g Radium, welche vermutlich in kleineren Entfernungen nicht unschädlich ist. Im Falle eines maximalen Effektes würde die hypothetische Strahlung selbst in einem Abstand von 100 m eine Ionisierung von etwa $700\,I$ hervorrufen!

Würde das Experiment ein positives Resultat ergeben, so muß die Abhängigkeit der erhaltenen Wirkung von der Wasserstoffionenkonzentration der Säure untersucht werden. Zeigt es sich dann, daß die Wirkung dieser Konzentration proportional ist, so beweist das unsere Hypothese, daß es eben die freien Protonen sind, die das Schicksal der Vernichtung erfahren.

Natürlich soll auch die Stärke und das Durchdringungsvermögen der Strahlung möglichst genau festgestellt werden.

Ob die hypothetische Strahlung, wenn sie sich entdecken läßt, eine praktische Verwendung finden kann, z. B. in der Medizin, muß dahingestellt

werden. Jedenfalls dürfte es wegen ihres ungeheuren Durchdringungsvermögens nicht leicht sein, die Strahlung zu handhaben.

Wenn das Experiment schließlich ein negatives Resultat ergeben sollte, so ist auch das nicht belanglos. Denn es würde dann zeigen, daß positive und negative Elementarteilchen aller Wahrscheinlichkeit nach einander beliebig nahe kommen — vermutlich selbst einander durchdringen — können, ohne daß etwas besonderes eintritt. Auch das wäre eine neue Tatsache, die unsere spärliche Kenntnis der Natur der Elektronen und Protonen vergrößern würde.

Darum hoffe ich, daß es gelingen wird, das vorgeschlagene Experiment auszuführen.

Södertälje, Gymnasium, März 1929.

Zur linearen Geometrie des Funktionenraumes.

Von **V. Ambarzumian** in Pulkowo.

(Eingegangen am 15. Mai 1929.)

Die Geometrie mit dem Linienelement

$$ds = \Sigma \gamma_i dx_i$$

wird auf das Kontinuum mit unendlich vielen Dimensionen erweitert.

D. Iwanenko hat gezeigt*, daß die geometrische Deutung der Diracschen Gleichungen zu einer Geometrie mit linearer Matrixmetrik führt, d. h. zu einer Geometrie, bei welcher die Relation

$$ds = \Sigma \gamma_i dx_i \tag{1}$$

zugrunde gelegt ist. Dabei sind γ_i die verallgemeinerten Diracschen vierreihigen Matrizen**. Iwanenko hat auch das Problem der „Linearisierung" des Funktionenraumes (oder Hilbertschen Raumes) aufgestellt, welches für die Quantenelektrodynamik wichtig sein kann***. Das Ziel dieser Arbeit ist eine vorläufige Behandlung dieses Problems.

§ 1. Wir wollen zunächst den Fall des euklidischen Funktionenraumes betrachten, wenn das Quadrat der Entfernung zwischen zwei Funktionen $f(t, u)$ und $f(t, u + du)$ (u-Parameter) durch****

$$ds^2 = \int_G \left(\frac{\partial f}{\partial u}\right)^2 dt \, . \, du^2 = \iint \delta(s - t) \frac{\partial f(s, u)}{\partial u} \frac{\partial f(t, u)}{\partial u} ds \, dt \, . \, du^2 \tag{2}$$

ausgedrückt ist, wo das Integrationsgebiet G jenes Grundgebiet ist, in welchem alle unsere Funktionen (Argumentfunktionen) definiert sind und $\delta(s - t)$ der Diracsche Einheitsoperator ist.

Wählen wir nun ein vollständiges System von orthogonalen und normierten Funktionen

$$\varphi_1(t), \quad \varphi_2(t), \quad \varphi_3(t) \ldots, \tag{I}$$

so haben wir

$$\int \frac{\partial f(t, u)}{\partial u} \varphi_n(t) \, dt = \frac{\partial}{\partial u} \int f(t, u) \varphi_n(t) \, dt = \frac{da_n}{du}, \tag{3}$$

wo

$$a_n = \int f(t, u) \varphi_n(t) \, dt$$

ist.

---

* D. Iwanenko, C. R. de l'Acad. des Sc. de l'URSS 1929, S. 73.

** Vgl. H. Tetrode, ZS. f. Phys. **50**, 336, 1928.

*** D. Iwanenko, l. c.

**** G. Vitali, Atti del Reale Istituto Veneto **87**, 349, 1928.

Die Vollständigkeitsrelation gemeinsam mit (2) und (3) gibt uns

$$ds^2 = \Sigma\left(\frac{da_n}{du}\right)^2 du^2 = \Sigma da_n^2.$$

Wenn es möglich ist, eine unendliche Matrizenfolge $\gamma_1, \gamma_2 \dots$ zu konstruieren, welche den Bedingungen

$$\gamma_i^2 = 1, \quad \gamma_i\gamma_k + \gamma_k\gamma_i = 0, \quad (i \neq k) \tag{4}$$

genügt (natürlich können diese Matrizen eine beschränkte Zahl von Reihen nicht besitzen), so können wir schreiben:

$$ds^2 = \Sigma da_n^2 = (\Sigma\gamma_n da_n)^2.$$

Der Übergang zur linearen Geometrie besteht in der Einführung des Matrixlinienelements

$$ds = \Sigma\gamma_n da_n = \int L(t)\frac{\partial f(t,u)}{\partial u}\,dt\,.\,du, \tag{5}$$

wobei

$$L(t) = \Sigma\gamma_n\varphi_n(t)$$

ist.

Alle Größen ds, γ_n, $L(t)$ kann man durch die simultane kanonische Transformation

$$ds' = S\,ds\,S^{-1}, \quad \gamma_n' = S\gamma_n S^{-1}, \quad L'(t) = SL(t)S^{-1}$$

ändern, da dabei ds^2 invariant bleibt.

Wir wollen hier eine solche Folge γ_i konstruieren.

Bezeichnen wir

$$d_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad d_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

und durch $[d_i][d_k]$ die Matrix, welche aus d_i entsteht, wenn wir in d_i jedes Element a durch $a\,d_k$ ersetzen, und schließlich

$$\beta_1 = [d_1], \quad \beta_2 = [d_1][d_2], \quad \beta_3 = [d_1][d_2][d_2],$$
$$\beta_4 = [d_1][d_2][d_2][d_2], \dots$$

so enthält β_2 16 Reihen, die Matrix β_3 64 usw.

Es sei $\mathbf{1}$ die unendliche Einheitsmatrix. Dann genügen die Matrizen

$$\gamma_1 = [\mathbf{1}][\beta_1], \quad \gamma_2 = [\mathbf{1}][\beta_2], \quad \gamma_3 = [\mathbf{1}][\beta_3] \dots$$

den Bedingungen (4)*.

---

* Anm. bei der Korrektur. Die Matrizen mit Multiplikationseigenschaften (4) treten auch bei der Darstellung des Paulischen Gases vermittelst eines gequantelten dreidimensionalen Wellenfeldes auf. Diese Bemerkung verdanke ich Herrn Prof. P. Jordan. Vgl. P. Jordan und E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 640 und insbesondere 650, 1928.

§ 2. Die so definierten Matrizen γ_i besitzen eine Reihe interessanter Eigenschaften, z. B.

$$\tfrac{1}{2}[L(s)L(t)+L(t)L(s)]=\delta(s-t). \tag{6}$$

In der Tat haben wir für jede willkürliche Funktion $f(t)$

$$\int L(t)f(t)\,dt=\int\left(\Sigma\gamma_i\varphi_i(t)\right)f(t)\,dt=\Sigma a_i\gamma_i,$$

wo a_i die Koeffizienten der Entwicklung von f nach φ_i sind. Daher wird

$$\tfrac{1}{2}\int[L(s)L(t)+L(t)L(s)]f(t)\,dt$$

$$=\tfrac{1}{2}\Big(\sum_{i,k}a_k\gamma_i\gamma_k\varphi_i(s)+\sum_{i,k}a_k\gamma_k\gamma_i\varphi_i(s)\Big)=\sum_k a_k\varphi_k(s)=f(s),$$

woraus nach Definition des Operators $\delta(s-t)$ folgt (6).

Die Gleichung (6) stellt eine Verallgemeinerung von (4) für den Fall der kontinuierlichen Mengen dar und gibt uns die Möglichkeit, anstatt der Normen jeder Funktion $f(s)$

$$Nf=\int f^2\,ds=\int\int\delta(s-t)f(s)f(t)\,dt=\int\int L(s)L(t)f(s)f(t)\,ds\,dt$$
$$=\Big[\int L(s)f(s)\,ds\Big]^2$$

den Matrixbetrag der Funktion f zu betrachten:

$$Bf=\int L(s)f(s)\,ds, \tag{7}$$

welche wir gemeinsam mit den Matrizen γ_i der Transformation

$$S(Bf)S^{-1}$$

unterwerfen können.

Ähnlich sei $K(s,t)$ ein willkürlicher symmetrischer Kern, dessen Eigenwerte λ_i das Punktspektrum bilden, und es seien $\psi_i(s)$ die zu den Eigenwerten λ_i gehörigen Eigenfunktionen. Dann ist

$$K(s,t)=\sum_i\frac{\psi_i(s)\psi_i(t)}{\lambda_i}=\tfrac{1}{2}[K(s)K(t)+K(t)K(s)],$$

wo

$$K(s)=\sum\frac{\gamma_i}{\sqrt{\lambda_i}}\psi_i(s)$$

bedeutet.

Auch in diesem Falle geht die quadratische Integralform

$$\int\int K(s,t)\varphi(s)\varphi(t)\,ds=\int\int K(s)K(t)\varphi(s)\varphi(t)\,ds\,dt$$

in das Quadrat der linearen Integralform

$$\int K(t)\varphi(t)\,dt$$

über.

§ 3. Im Falle des nichteuklidischen Funktionenraumes haben wir

$$ds^2 = \iint g(s,t) \frac{\partial f(s,u)}{\partial u} \frac{\partial f(t,u)}{\partial u} ds\, dt\, .\, du^2, \tag{8}$$

wo $g(s,t)$ außer von den Variablen s und t auch von der Argumentfunktion $f(t,u)$ abhängt und einen Operator darstellt, welcher im allgemeinen Falle eine „uneigentliche" Funktion von s und t ist.

Mit Hilfe des Orthogonalsystems (I) führen wir ein:

$$g_{\mu\nu} = \iint g(s,t)\, \varphi_\mu(s)\, \varphi_\nu(t)\, ds\, dt$$

und

$$a_\mu = \int f(t,u)\, \varphi_\mu(t)\, dt.$$

Daraus folgt, daß

$$ds^2 = \Sigma g_{\mu\nu} da_\mu da_\nu,$$

wo $g_{\mu\nu}$ die Funktionenfunktionen sind.

Führen wir auch die Einsteinsche Größe* $h_{\nu a}$ ein durch

$$g_{\mu\nu} = \sum_a h_{\mu a} h_{\nu a}$$

(solche Größen kann man jedenfalls einführen, wenn $g(s,t)$ ein Punktspektrum der Eigenwerte besitzt), dann haben wir

$$g(s,t) = \sum_a \sum_{\mu\nu} h_{\mu a} h_{\nu a} \varphi_\mu(s)\, \varphi_\nu(t) = \sum_a h_a(s)\, h_a(t),$$

wo

$$h_a(s) = \sum_\nu h_{\nu a} \varphi_\nu(s).$$

Es ist leicht zu sehen, daß

$$\iint g(s,t) \frac{\partial f(s,u)}{\partial u} \frac{\partial f(t,u)}{\partial u} ds\, dt = \left\{ \int \left(\Sigma h_a(s)\, \gamma_a^0 \right) \frac{\partial f(s,u)}{\partial u} ds \right\}^2,$$

wo γ_a^0 die oben für den euklidischen Fall eingeführten Matrizen sind.

Wenn daher

$$g(t) = \Sigma h_a(t)\, \gamma_a^0,$$

so haben wir

$$\frac{ds}{du} = \int g(t) \frac{\partial f(t,u)}{\partial u} dt. \tag{9}$$

Andererseits können wir schreiben:

$$g(t) = \sum_a h_a(t)\, \gamma_a^0 = \sum_a \sum_\nu h_{\nu a} \gamma_a^0 \varphi_\nu(t) = \sum_\nu \left(\sum_a h_{\nu a} \gamma_a^0 \right) \varphi_\nu(t),$$

oder, wenn wir die neuen Matrizen

$$\gamma_\nu = \sum_a h_{\nu a} \gamma_a^0 \tag{10}$$

einführen,

$$g(t) = \sum_\nu \gamma_\nu \varphi_\nu(t).$$

* A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1928, S. 218.

γ_ν sind Matrizen, welche den von Tetrode* eingeführten analog sind, denn es ist

$$\tfrac{1}{2}(\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu) = g_{\mu\nu}.$$

Die Formel (10) steht in Übereinstimmung mit Formel (7) der Arbeit von V. Fock und D. Iwanenko**.

Auch die Matrizen $g(t)$ haben eine Analogie mit den Tetrodeschen γ_t, denn es ist

$$\tfrac{1}{2}[g(s)\,g(t) + g(t)\,g(s)] = g(s,t).$$

Daher ist auch die Formel

$$g(t) = \sum_a h_a(t)\,\gamma_a^0 \tag{11}$$

mit Formel (7) der Fock-Iwanenkoschen Arbeit analog. Nur in (11) tritt statt des diskontinuierlichen Parameters ν ein kontinuierlicher Parameter t ein.

Anm. bei der Korrektur. Man kann leicht sehen, daß die Reihe

$$L(t) = \sum \gamma_n \varphi_n(t)$$

konvergiert.

Pulkowo, Sternwarte.

---

* H. Tetrode, l. c.

** V. Fock und D. Iwanenko, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

Berichtigung

zur Arbeit: Kerreffekt und Molekülbau* von H. A. Stuart.

Auf S. 360, Zeile 4, muß anstatt „beliebig wählbaren Richtungen" natürlich stehen: „mit den Achsen des optischen Polarisationsellipsoides zusammenfallenden Richtungen".

---

* ZS. f. Phys. **55**, 358, 1929.

Autorenregister.

Ambarzumian, V. Zur linearen Geometrie des Funktionenraumes. S. 801.

Anderson, Wilhelm. Die Theorie von G. I. Pokrowski und die Kontraktionsenergie der Sterne. S. 386.

Badger, Richard M. Flammenfluoreszenz und die Auslöschung von Fluoreszenz in Gasgemischen bei hohem Druck. S. 56.

Ball, A. s. Krüger, F.

Bartels, Hans. Entwicklung der Grundlagen einer strengen Theorie für die Diffusion von Elektronen durch Gase. S. 507.

Beck, Paul. Über die Verteilung der Rekristallisationskeime in gedehnten Zinnstreifen. S. 374.

Bethe, H. Vergleich der Elektronenverteilung im Heliumgrundzustand nach verschiedenen Methoden. S. 431.

Björkeson, Albert. Eine Methode, um Röntgenspektren von Gasen zu erhalten. S. 327.

Bollert, Karl. Lassen sich die Resultate der Wellenmechanik auch vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik verstehen? S. 409.

Brück, H. s. Schüler, H.

Classen-Nekludowa, M. Über die sprungartige Deformation. S. 555.

Dieke, G. H. s. Schaafsma, A.

— Die Terme des Wasserstoffmoleküls. S. 447.

Fock, V. Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 127.

Gamburzeff, G. A. Diffusion der Photolumineszenz bei wiederholten Absorptions- und Ausstrahlungsprozessen. S. 533.

Glagolewa-Arkadiewa, A. Über die Intensität und Zusammensetzung der Strahlung von verschiedenen Punkten des Massenstrahlers. S. 234.

Gleich, G. v. Bemerkungen über die Beziehung der Aberrationserscheinungen zur Relativitätstheorie. S. 65.

— Überlagerung des Newtonschen Feldes durch ein Coulombsches Feld. S. 378.

Göler, Frhr. v. und Sachs, G. Zugversuche an Kristallen aus Kupfer und α-Messing. S. 581.

Groot, W. de. Zur optischen Konzentrationsbestimmung von Atomen und Ionen. S. 52.

Gross, E. und Romanova, M. Über die Lichtzerstreuung in Quarz und festen amorphen Stoffen, welche die Gruppe SiO_2 enthalten. S. 744.

Hencky, Heinrich. Welche Umstände bedingen die Verfestigung bei der bildsamen Verformung von festen isotropen Körpern? S. 145.

Hertlein, H. F. Berichtigung. S. 144.

Holtsmark, J. Der Ramsauereffekt im Argon. S. 437.

Iliin, B. und Rosanow, B. Sedimentation und Benetzungswärme. II. S. 285.

Iwanenko, D. Bemerkung über quantenmechanische Geschwindigkeit. S. 141.

Kar, Kulesh Ch. und Mazumdar, R. Über eine verallgemeinerte zweidimensionale Gibbssche Statistik. S. 546.

Kellner, G. W. Die Kausalität in der Quantenmechanik. S. 44.

Klingelfuß, Fr. Die Elektrodenfunktion und die Ionen- und Elektronenladung. S. 778.

Kreielsheimer, K. Zur Messung der magnetischen Permeabilität von Eisendrähten bei Hochfrequenz in der Wheatstoneschen Brücke. S. 753.

Krüger, F. und Ball, A. Über den äußeren lichtelektrischen Effekt der Silberhalogenide und des Silbersulfids. S. 28.

Kurdjumow, G. Röntgenographische Untersuchung der Struktur des angelassenen Kohlenstoffstahls. S. 187.

Linnik, W. Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einem zweidimensionalen Kristallgitter. S. 502.

Lönnqvist, Conrad. Über die Möglichkeit eines experimentellen Nachweises der gegenseitigen Vernichtung von Elektronen und Protonen. S. 789.

Ludloff, H. Beitrag zur Quantenmechanik der Moleküle. S. 304.

Mark, H. und Wierl, R. Weiterer Beitrag zum Intensitätsproblem beim Wasserstoff-Starkeffekt. S. 156.

Mazumdar, R. s. Kar, Kulesh Ch.

Minkowski, R. Über die Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs in druckverbreiterten Spektrallinien vom verbreiternden Gas. S. 16.

Møller, Chr. Der Vorgang des radioaktiven Zerfalls unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie. S. 451.

Mrozowski, S. Über die Bandenfluoreszenz und die Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle. S. 338.

Niewodniczański, Henryk. Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes. S. 676.

Oldenberg, O. Über Struktur und Deutung der Quecksilber-Edelgasbanden. S. 1.

Oppenheimer, J. R. Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld. S. 725.

Peierls, R. Über die Abhängigkeit der Ionisierungsspannung von der Ordnungszahl. S. 738.

Petrová, J. Eine Wilsonapparatur für beliebige Unterdrucke. S. 621.

— Über die Reichweiten der β-Strahlen von RaD nach der Wilsonmethode. S. 628.

Pietsch, E. und Schwab, G.-M. Kritische Potentiale der CH_4-Molekel. S. 231.

Placzek, Georg. Zur Dichten- und Gestaltsbestimmung submikroskopischer Probekörper. S. 81.

Pokrowski, G. I. Über mögliche Ursachen der Verwandlung von Energie in Materie. S. 771.

Ray, B. B. Mehrfachabsorption und sekundäre K-Absorptionsgrenze im Röntgengebiet. S. 119.

Romanova, M. s. Gross, E.

Ronchi, Vasco. Über die von einem Objektivinterferometer gelieferten Bilder. S. 717.

Rosanow, B. s. Iliin, B.

Sachs, G. s. Göler, Frhr. v.

Schaafsma, A. und Dieke, G. H. Über die ultravioletten Banden des Wasserstoffmoleküls. S. 164.

Schmidt, Ewald A. W. und Stetter, Georg. Untersuchung natürlicher H-Strahlen mit dem Röhrenelektrometer. S. 467.

Schotzky, K. F. s. Seemann, H.

Schüler, H. und Brück, H. Über Hyperfeinstrukturen in Dublettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten. S. 575.

Schwab, G.-M. s. Pietsch, E.

Seemann, H. Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre. S. 371.

— und Schotzky, K. F. Über die Brauchbarkeit optischer Strichgitter für Röntgenspektralanalyse im Gebiet von 1 bis 2 Ångström. S. 252.

Sizoo, G. J. Berichtigung. S. 144.

Smekal, Adolf. Kristalleigenschaften und Kristallisationsbedingungen. S. 289.

Stetter, Georg s. Schmidt, Ewald A. W.

Stuart, H. A. Kerreffekt und Molekülbau. S. 358. Berichtigung S. 805.

Suhrmann, Rud. und Theissing, H. Versuche zur Klärung der selektiven äußeren lichtelektrischen Wirkung. S. 701.

Tamm, Ig. Zur Elektrodynamik des rotierenden Elektrons. S. 199.

Theissing, H. s. Suhrmann, Rud.

Upmark, Aug. Das Atomgewicht des Heliums. S. 569.

Wawilow, S. I. Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten. S. 690.

Weizel, W. Die Elektronenterme des Singulettsystems im Viellinienspektrum des Wasserstoffs. S. 483.

Wertheimer, E. Wärmegleichgewicht und Temperatur. S. 395.

Wierl, R. s. Mark, H.

Wiśniewski, Felix Joachim v. Zur Theorie des Lichtes. S. 221.

Würschmidt, J. Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel. S. 646.

Zaycoff, Raschco. Zur Whittakerschen Quantentheorie. S. 273.

Namenregister für Band 51 bis 55.

Adams, John Mead. Bemerkung über die innere Austrittsarbeit bei der Elektronenemission des Silbers **52**, 882.

Akulov, N. Über die Magnetostriktion der Eiseneinkristalle **52**, 389.

— Zur Atomtheorie des Ferromagnetismus **54**, 582.

Ambarzumian, V. Über die Beziehung zwischen der Lösung und der Resolvente der Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichts **52**, 263.

— Über eine Frage der Eigenwerttheorie **53**, 690.

— Zur linearen Geometrie des Funktionenraumes **55**, 801.

Anand, Chetan s. Seth, J. B. **52**, 382.

Anderson, Wilhelm. Zur Theorie von G. I. Pokrowski über die obere Grenze für die Masse eines Sternes **53**, 597.

— Gewöhnliche Materie und strahlende Energie als verschiedene „Phasen" ein und desselben Grundstoffes **54**, 433.

— Die Theorie von G. I. Pokrowski und die Kontraktionsenergie der Sterne **55**, 386.

Andreeff, A., Fréedericksz, V. und Kazarnowsky, I. Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur **54**, 477.

Arkel, A. E. van und Bruggen, M. G. van. Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium. II. **51**, 520.

— und Ploos van Amstel, J. J. A. Rekristallisationserscheinungen beim Zinn **51**, 534.

Assenbergh, B. van s. Minnaert, M. **53**, 248.

Atkinson, R. d'E. Über Wiedervereinigung positiver Ionen mit freien Elektronen **51**, 188; Berichtigung **52**, 300.

— und Houtermans, F. G. Zur Frage der Aufbaumöglichkeit der Elemente in Sternen **54**, 656.

Auwers, O. v. Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichelektrische Empfindlichkeit von Kohle **51**, 618.

— und Weinnoldt, H. Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen. Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit von A. Kussmann und B. Scharnow **51**, 754.

Badger, Richard M. Flammenfluoreszenz und die Auslöschung von Fluoreszenz in Gasgemischen bei hohem Druck **55**, 56.

Bakker, C. J., Bruin, T. L. de und Zeeman, P. Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II) **51**, 114; Bemerkung dazu **52**, 299.

Ball, A. s. Krüger, F. **55**, 28.

Bartels, Hans. Entwicklung der Grundlagen einer strengen Theorie für die Diffusion von Elektronen durch Gase **55**, 507.

Basart, J. C. M. s. Burgers, W. G. **51**, 545; **54**, 74.

Bauer, Hans. Die Brechung der Materiewellen vom Standpunkte der speziellen Relativitätstheorie **52**, 221.

Beck, Gottfried. Die zeitliche Quantelung der Bewegung **53**, 675.

—, Paul. Über die Verteilung der Rekristallisationskeime in gedehnten Zinnstreifen **55**, 374.

Becker, Karl. Die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide **51**, 481.

Becquerel, Jean. Über das Vorhandensein zweier verschiedener magnetischer Drehvermögen in einem einachsigen Kristall längs der Achse und längs einer Achsennormale **52**, 342.

— und Haas, W. J. de. Zerlegung des Faradayeffekts in zwei Erscheinungen verschiedenen Ursprungs. Diamagnetische und paramagnetische Rotations-

polarisation. Magnetisierungsgesetz fester Kristalle **52**, 678.
Bengtsson, Ernst. Über die Bandenspektra von Aluminiumhydrid **51**, 889.
— und Hulthén, E. Über eine experimentelle Prüfung der Kombinationsregeln unter den Bandenspektren **52**, 275.
Berek, M. Über die wirkliche Abbildung von Nichtselbstleuchtern und ihre Grenzen **53**, 483.
Bessonow, N. A. s. Kusnezow, W. D. **52**, 420.
Bethe, H. Über den Durchgang von Kathodenstrahlen durch gitterförmige elektrische Felder **54**, 703.
— Vergleich der Elektronenverteilung im Heliumgrundzustand nach verschiedenen Methoden **55**, 431.
Beutler, H. und Josephy, B. Resonanz bei Stößen in der Fluoreszenz und Chemilumineszenz **53**, 747.
Björck, Sigge. Eine neuentdeckte Beziehung zwischen den Grenzfrequenzen in der charakteristischen Röntgenstrahlung **53**, 228.
Björkeson, Albert. Eine Methode, um Röntgenspektren von Gasen zu erhalten **55**, 327.
Bleeker, W. Über das Intensitätsverhältnis in den Flügeln stark umgekehrter Multipletts **52**, 808.
Bloch, Felix. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern **52**, 555.
— Zur Suszeptibilität und Widerstandsänderung der Metalle im Magnetfeld **53**, 216.
Boas, H. Über die optische Abbildung von Nichtselbstleuchtern. Bemerkungen zur Arbeit von Herrn Siedentopf **52**, 287.
—, W. und Schmid, E. Über die Dehnung von Cadmiumkristallen **54**, 16; Berichtigung **54**, 740.
Bock, R. Über die Homogenität des magnetischen Feldes in der Helmholtz-Gaugainschen Doppelkreisanordnung **54**, 257.
Bollert, Karl. Lassen sich die Resultate der Wellenmechanik auch vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik verstehen? **55**, 409.
Bonino, G. B. Bemerkungen über das Ultrarotspektrum einiger Halogenverbindungen **54**, 803.
Borelius, G. Bemerkungen zu den Resultaten der wellenmechanischen Berechnungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle **54**, 806.
Born, M. und Fock, V. Beweis des Adiabatensatzes **51**, 165.
Bothe, W. Bemerkung über die Reichweite von Atomtrümmern **51**, 613.
— Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen **54**, 161.
— und Fränz, H. Untersuchungen über die durch α-Strahlen erregte Röntgenstrahlung **52**, 466.
— — Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen **53**, 313.
Brentano, J. Der Gebrauch von Verstärkerröhren zur Messung kleiner Energiebeträge **54**, 571.
Brill, Alfred. Die Temperaturstrahlung der Fixsterne **52**, 767.
Brody, E. Elektrische Polarisation in Isolatoren, hervorgerufen durch Beschleunigung **52**, 884.
Broszko, M. Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins **53**, 151.
Brüche, E. und Littwin, W. Experimentelle Beiträge zur Radiometerfrage **52**, 318.
— — Ähnliche Eigenschaften und ähnliche Radiometerkurven von N_2—CO und CO_2—N_2O **52**, 334.
Brück, Hermann. Über die wellenmechanische Berechnung von Gitterkräften und die Bestimmung von Ionengrößen, Kompressibilitäten und Gitterenergien bei einfachen Salzen **51**, 707.
— s. Schüler, H. **55**, 575.
Bruggen, M. G. van s. Arkel, A. E. van **51**, 520.
Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Argons. II. **51**, 108.
— Über das zweite Funkenspektrum des Kaliums, K III **53**, 658.
— s. Bakker, C. J. **51**, 114; **52**, 299.
Burger, D. Intensitätsmessungen im Heliumspektrum **54**, 643.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S. **51**, 34.
— und Cittert, P. H. van. Verbreiterung von Spektrallinien durch Selbstabsorption **51**, 638; Berichtigung **52**, 300.
Burgers, W. G. und Basart, J. C. M. Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen. I. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Bearbeitungsrekristallisation nach schwacher Deformation bilden **51**, 545.
— — Dasselbe. II. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Rekristallisation nach starker Deformation bilden **54**, 74.
Carrelli, Antonio. Über die Theorie der sensibilisierten Fluoreszenz **53**, 210.
—, Pringsheim, Peter und Rosen, B. Über den Ramaneffekt an wässerigen Lösungen und über den Polarisationszustand der Linien des Ramaneffekts **51**, 511.
Chalfin, E. Über die γ-Strahlung der Radioelemente **53**, 130.
Cittert, P. H. van s. Burger, H. C. **51**, 638; **52**, 300.
Classen-Nekludowa, M. Über die sprungartige Deformation **55**, 555.
Czerny, M. Über Photographie im Ultraroten **53**, 1.
— Zum Raman-Effekt des Quarzes **53**, 317.
Daene, H. und Schmerwitz, G. Prüfung der theoretischen Erklärungen der Sekundärelektronenemission von Isolatoren und damit zusammenhängende Erscheinungen **53**, 404.
Dayal, Mahabir s. Seth, J. B. **52**, 382.
Deaglio, R. Einfluß der Wasserhäute auf den Voltaeffekt **51**, 279.
Delbrück, M. Ergänzung zur Gruppentheorie der Terme **51**, 181.
Dembińska, Sophie. Über die Kristallstruktur dünner Metallschichten **54**, 46.
Dieke, G. H. Die Terme des Wasserstoffmoleküls **55**, 447.
— s. Schaafsma, A. **55**, 164.
—, Imanishi, S. und Takamine, T. Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. II. **54**, 826.
Dolejšek, V. und Pestrecov, K. Über die Feinstruktur des K-Niveauverlaufs **53**, 566.
Donat, K. s. Philipp, K. **52**, 759.
Dorfman, J. und Jaanus, R. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. I. Teil. **54**, 277.
— und Kikoin, I. Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. II. Teil. **54**, 289.
Dorsch, K. E. und Kallmann, H. Über die Bildung von Wasserstoffatomen durch Stoß langsamer Elektronen **53**, 80.
Druyvesteyn, M. J. Über die Ionisation durch Elektronen in einem homogenen elektrischen Felde **52**, 197.
Dworsky, Arnold. Ein neuer Versuch über die Mitführung des Äthers **52**, 141.
Edlén, Bengt. Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente 30 Zn bis 44 Ru **52**, 364.
Eggert, J. und Noddack, W. Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid. II. **51**, 796.
Ehrenberg, W. Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Graphit **53**, 234.
— und Jentzsch, Felix. Über die Auslösung von Photoelektronen durch Röntgenstrahlen aus Metallspiegeln an der Grenze der Totalreflexion **54**, 227.
Eisenhut, O. und Kaupp, E. Über einen Weg der spektralanalytischen Bestimmung leicht schmelzbarer- und flüchtiger Substanzen mittels Lenardröhren **54**, 427.
Ekefors, Erik. Das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett **51**, 471.
Elenbaas, W. s. Peteri, M. G. **54**, 92.
Elert, W. Über das Schwingungs- und Rotationsspektrum einer Molekel vom Typus CH_4 **51**, 6.
Engel, A. v. Zur Kenntnis des Wechselstromlichtbogens in Flüssigkeiten. (Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von Bodforss und Frölich.) **52**, 145.
Enskog, D. Magnetismus und Kernbau. **52**, 203.
— Über den Verlauf der α-Umwandlung **53**, 639.
— Über die Entropie der Gase bei irreversiblen Prozessen **54**, 498.
Epstein, Paul S. Zur Theorie des Radiometers **54**, 537.

Erbacher, Otto und Philipp, Kurt. Trennung und Reindarstellung von Radium D, Radium E und Polonium (Radium F) **51**, 309.
Eymers, J. G. s. Kapuściński, W. **54**, 246.
Fanselau, G. Die Erzeugung weitgehend homogener Magnetfelder durch Kreisströme **54**, 260.
Ferchmin, A. und Frisch, S. Die Duplizität der *D*-Terme von Kalium und Natrium **53**, 326.
Finkelnburg, W. Über das Molekülspektrum des Wasserstoffs mit Wellenlängenmessungen von 3667 Linien zwischen λ 4861 (H_β) und 3314 Å.-E **52**, 27.
— und Mecke, R. Die Bandensysteme im Molekülspektrum des Wasserstoffs. Teil I: Das Singulettsystem **54**, 198; Teil II: Das Triplettsystem **54**, 597.
Fischer, V. Beiträge zur Thermodynamik der Gemische **53**, 138; **54**, 715.
Fock, V. Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie **55**, 127.
— s. Born, M. **51**, 165.
— und Iwanenko, D. Über eine mögliche geometrische Deutung der relativistischen Quantentheorie **54**, 798.
Forró, Magdalena. Über die Dispersion von Luft und Kohlendioxyd in dem Wellenlängenintervall von 600 bis 60 m **51**, 374.
Fränz, H. s. Bothe, W. **52**, 466; **53**, 313.
Fréedericksz, V. s. Andreeff, A. **54**, 477.
— und Schechter, A. Notiz zur Frage nach der Berechnung der Aberration und der Parallaxe in Einsteins, de Sitters und Friedmanns Welten in der allgemeinen Relativitätstheorie **51**, 584.
Frenkel, J. Über die elektrische Oberflächenschicht der Metalle **51**, 232.
— Die Wellenmechanik des rotierenden Elektrons und die Grundgleichungen des elektromagnetischen Feldes **52**, 356.
Friesen, Sten von. Über die Atomebenenabstände der Gipskristalle **54**, 679.
Frisch, S. s. Ferchmin, A. **53**, 326.
Fues, E. Das Vektorgerüst des Atoms nach der Quantenmechanik **51**, 817.
Fujioka, Yoshio. Experimentaluntersuchungen über die Heliumbanden **52**, 657.
Gamburzeff, G. A. Diffusion der Photolumineszenz bei wiederholten Absorptions- und Ausstrahlungsprozessen **55**, 533.
Gamow, G. Zur Quantentheorie des Atomkernes **51**, 204.
— Zur Quantentheorie der Atomzertrümmerung **52**, 510.
— Bemerkung zur Quantentheorie des radioaktiven Zerfalls **53**, 601.
— und Houtermans, F. G. Zur Quantenmechanik des radioaktiven Kerns **52**, 496.
Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg, H. **54**, 307.
Geel, W. C. van. Die Intensitäten „verbotener" Linien im Magnetfeld **51**, 51.
Gerlach, W. und Little, N. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von Gläsern **52**, 464.
Germer, L. H. Eine Anwendung der Elektronenbeugung auf die Untersuchung der Gasadsorption **54**, 408.
Ghosh, P. N., Mahanti, P. C. und Gupta, D. N. Sen. Das elektrische Moment von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid **54**, 711.
Glagolewa-Arkadiewa, A. Über die Intensität und Zusammensetzung der Strahlung von verschiedenen Punkten des Massenstrahlers **55**, 234.
Gleich, G. von. Zur Lichtablenkung in der Nähe der Sonne **51**, 740.
— Bemerkungen über die Beziehung der Aberrationserscheinungen zur Relativitätstheorie **55**, 65.
— Überlagerung des Newtonschen Feldes durch ein Coulombsches Feld **55**, 378.
Göler, Frhr. v. und Sachs, G. Zugversuche an Kristallen aus Kupfer und α-Messing **55**, 581.
Goetz, Alexander. Der photoelektrische Effekt bei Zustandsänderungen der Kathode **53**, 494.
Goldbaum, G. und Waetzmann, E. Geschwindigkeitsmessungen mit erhitzten Drähten in stehenden Luftwellen **54**, 179.

Goldhammer, A. D. Untersuchungen über die Anfangsströme im Quarz **52**, 708.

Gremmer, W. Serien im Kryptonbogenspektrum **54**, 215.

Groosmuller, J. Th. s. Lakeman, C. **53**, 574, 628.

Groot, W. de. Zur optischen Konzentrationsbestimmung von Atomen und Ionen **55**, 52.

Gross, E. und Romanova, M. Über die Lichtzerstreuung in Quarz und festen amorphen Stoffen, welche die Gruppe SiO_2 enthalten **55**, 744.

Grosse, Aristid v. Warum bei radioaktiven Umwandlungen keine H-Kerne ausgesandt werden können **54**, 764.

Grüneisen, E. Zum Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz. Versuch einer Deutung der isothermen Geraden **51**, 652.

Gupta, D. N. Sen s. Ghosh, P. N. **54**, 711.

Gyulai, Z. und Hartly, D. Elektrische Leitfähigkeit verformter Steinsalzkristalle **51**, 378.

Haas, W. J. de s. Becquerel, Jean **52**, 678.

Hámos, L. v. Bemerkungen zur Wirkungsweise des elektrooptischen Momentverschlusses von I. W. Beams und Deutung einiger damit ausgeführter Versuche **52**, 549.

Hanle, W. Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537 **54**, 848.

— Bemerkung über die Intensität von Spektrallinien **54**, 852.

— und Quarder, B. Über Polarisation bei Neon-Elektronenstoßleuchten und Neon-Kanalstrahlleuchten **54**, 819.

— und Richter, E. F. Polarisationserscheinungen bei der stufenweisen Anregung der Fluoreszenz von Quecksilberdampf **54**, 811.

Harteck, P. Richtigstellung einer Anmerkung in E. Wredes Arbeit „Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff“ **54**, 881.

Hartly, D. s. Gyulai, J. **51**, 378.

Heckmann, O. und Siedentopf, H. Über die Struktur der kugelförmigen Sternhaufen **54**, 518.

Heitler, W. Zur Gruppentheorie der Wechselwirkung von Atomen **51**, 805.

— und Herzberg, G. Eine spektroskopische Bestätigung der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Bindung **53**, 52.

Hencky, Heinrich. Welche Umstände bedingen die Verfestigung bei der bildsamen Verformung von festen isotropen Körpern? **55**, 145.

Hertlein, H. F. Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen **54**, 341; Berichtigung **55**, 144.

Hertzrücken, S. D. s. Laschkarew, W. E. **52**, 739.

Herzberg, Gerhard. Über die Bandenspektren von CO, nach Versuchen mit der elektrodenlosen Ringentladung (mit einem Anhang über die Swan- und Cyanbanden) **52**, 815.

— s. Heitler, W. **53**, 52.

Herzberger, M. Ein allgemeines optisches Gesetz **53**, 237.

Herzog, R. O. und Jancke, W. Über Deformationsversuche bei Faserstoffen **52**, 755.

Hiedemann, E. Über die Begründung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon. Berichtigung **51**, 308.

— Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs. Berichtigung **51**, 308.

Holtsmark, J. Zur Theorie der Elektronenstreuung und der Stoßerregung **52**, 485.

— Zur Theorie der Kopplungsverbreiterung von Spektrallinien **54**, 761.

— Der Ramsaureffekt im Argon **55**, 437.

Houtermans, F. G. s. Atkinson, R. d'E. **54**, 656.

— s. Gamow, G. **52**, 496.

Hueber, Gusta● Bemerkungen zur Arbeit des Herrn M. Broszko „Über die Grundprinzipien der speziellen Relativitätstheorie Einsteins“ **54**, 880.

Hulthén, E. s. Bengtsson, E. **52**, 275.

Hund, F. Bemerkung über die Eigenfunktionen des Kugelkreisels in der Quantenmechanik **51**, 1.

— Zur Deutung der Molekelspektren. IV. **51**, 759.

Hund, F. Über Zuordnungsfragen, insbesondere über die Zuordnung von Multiplettermen zu Seriengrenzen **52**, 601.

Hupfeld, Hans-Hermann. Die Nachleuchtdauern der J_2-, K_2-, Na_2- und Na-Resonanzstrahlung **54**, 484.

Hylleraas, Egil A. Homöopolare Bindung beim angeregten Wasserstoffmolekül **51**, 150.

— Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium **54**, 347.

Iliin, B. und Rosanow, B. Sedimentation und Benetzungswärme. II. **55**, 285.

Imanishi, S. s. Dieke, G. H. **54**, 826.

Ittmann, G. P. s. Kramers, H. A. **53**, 553.

Iwanenko, D. Bemerkung über quantenmechanische Geschwindigkeit **55**, 141.

— s. Fock, V. **54**, 798.

Jaanus, R. s. Dorfman, J. **54**, 277.

Jackson, D. A. Bemerkung zur Arbeit von John B. Taylor: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms" **53**, 458.

Jaeger, Robert. Eine Kompensationsmethode zur Messung schwacher Ströme **52**, 627; Zusatz dazu **54**, 152.

Jancke, W. s. Herzog, R. O. **52**, 755.

Japolsky, N. S. Über die achsensymmetrischen elektromagnetischen Wellen mit axialer Fortpflanzungsrichtung **54**, 108.

Jazyna (Jacyno), Witold. Über den Umkehrpunkt zweiter Ordnung (Bestimmung von T_0-Werten) **51**, 292.

Jentzsch, Felix s. Ehrenberg, Werner **54**, 227.

Jeżewski, Mieczysław. Über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante der Körper in nematischer Phase (flüssige Kristalle) **51**, 159.

— Über die dielektrische Anisotropie der nematischen Flüssigkeiten im magnetischen Felde **52**, 268.

— Über die dielektrischen Eigenschaften der nematischen Flüssigkeiten im gleichzeitigen magneto- und elektrostatischen Felde **52**, 878.

Josephy, B. s. Beutler, H. **53**, 747.

Kallmann, H. s. Dorsch, K. E. **53**, 80.

Kaminsky, E. s. Kurdjumow, G. **53**, 696.

Kaplan, Joseph. Die Stabilität des Silberatomrumpfes **52**, 883.

Kapuscinski, W. s. Ornstein, L. S. **51**, 34.

— und Eymers, J. G. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids **54**, 246.

Kar, K. C. und Mazumdar, R. C. Über das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz **53**, 308.

— — Über eine verallgemeinerte zweidimensionale Gibbssche Statistik **55**, 546.

Karnop, R. und Sachs, G. Versuche über die Rekristallisation von Metallen. II. **52**, 301.

— — Das Fließen von Metallkristallen bei Torsion **53**, 605.

Kaupp, E. s. Eisenhut, O. **54**, 427.

Kazarnowsky, I. s. Andreeff, A. **54**, 477.

Kellner, G. W. Die Kausalität in der Quantenmechanik **55**, 44.

Kettmann, Gustav. Beiträge zur Auswertung von Debye-Scherrer-Aufnahmen **53**, 198; Berichtigung **54**, 596.

Kikoin, I. s. Dorfman, J. **54**, 289.

Kirsch, Gerhard und Pettersson, Hans. Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen **51**, 669.

Kjandsky, G. A. Über Kapazitätsmessungen mittels piezoelektrischer Oszillatoren und Resonatoren **52**, 743.

Klein, O. Die Reflexion von Elektronen an einem Potentialsprung nach der relativistischen Dynamik von Dirac **53**, 157.

— und Nishina, Y. Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac **52**, 853.

Klemperer, Otto. Über die Einsatzspannung des Geigerschen Spitzenzählers **51**, 341.

— Über die Befreiung des Elektrons aus der Metalloberfläche durch langsame positive Ionen **52**, 650.

Klingelfuß, Fr. Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential, unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt **52**, 126; Nachtrag zur ersten

Mitteilung **52**, 746; zweiter Nachtrag **52**, 890; dritter Nachtrag **53**, 154.

Klingelfuß, Fr. Der numerische Wert des Planckschen Wirkungsquantums h nach den Konstanten aus der Elektrodenfunktion und dem Minimumpotential **54**, 300.

— Die Elektrodenfunktion und die Ionen- und Elektronenladung **55**, 778.

Klumb, H. und Pringsheim, Peter. Über die Überführung angeregter $2\,^3P_1$-Hg-Atome in den metastabilen Zustand $2\,^3P_0$ **52**, 610.

Knauer, F. und Stern, O. Intensitätsmessungen an Molekularstrahlen von Gasen **53**, 766.

— — Über die Reflexion von Molekularstrahlen **53**, 779.

Kniepkamp, Heinrich. Über die Verwendbarkeit der Resonanzmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten **51**, 95.

Koenigsberger, J. Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß naher Metallwände. (Antwort auf die Erwiderung von Herrn E. Rüchardt) **51**, 565.

— Messung magnetischer Suszeptibilität in schwachen Feldern **54**, 511.

Körösy, Franz v. Durchgang langsamer Elektronen durch Edelgase **51**, 420.

Kolhörster, Werner. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Steinke **51**, 899.

Kost, Hans. Leitfähigkeitsänderungen von Kupferoxydul **54**, 367.

Kramers, H. A. Zur Struktur der Multiplett-S-Zustände in zweiatomigen Molekülen. I. **53**, 422.

— Zur Aufspaltung von Multiplett-S-Termen in zweiatomigen Molekülen. II. **53**, 429.

— und Ittmann, G. P. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels **53**, 553.

Kreielsheimer, K. Zur Messung der magnetischen Permeabilität von Eisendrähten bei Hochfrequenz in der Wheatstoneschen Brücke **55**, 753.

Krömer, Erwin. Zeemaneffekt und Termordnung im Spektrum des einfach ionisierten Chroms **52**, 531.

Krüger, F. und Ball, A. Über den äußeren lichtelektrischen Effekt der Silberhalogenide und des Silbersulfats **55**, 28.

Kudar, J. Bemerkung zur quantenmechanischen Deutung der Radioaktivität **53**, 61.

— Zur Quantenmechanik der Radioaktivität **53**, 95, 134; Nachtrag **54**, 297.

— Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente **53**, 166.

Kühl, A. Zur visuellen Leistung von Fernrohren **51**, 429.

Kuhn, W. Zur Frage nach der Energieübertragung bei Kernstößen **52**, 151.

Kurdjumow, G. Röntgenographische Untersuchung der Struktur des angelassenen Kohlenstoffstahls **55**, 187.

— und Kaminsky, E. Eine röntgenographische Untersuchung der Struktur des gehärteten Kohlenstoffstahls **53**, 696.

Kusnezow, W. D. Innere Reibung und Fließgrenze für Blei **51**, 239.

— (in Gemeinschaft mit N. A. Bessonow und N. F Pitschenin). Besonderer Fall des Mechanismus der äußeren Reibung **52**, 420.

Kussmann, A. und Scharnow, B. Notiz zu der Bemerkung von O. v. Auwers und H. Weinnoldt: Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen **51**, 757.

— — Über die Koerzitivkraft und mechanische Härte **54**, 1.

Läuchli, A. Zur Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon **53**, 92.

Lakeman, C. und Groosmuller, J. Th. Über mikroskopische Abbildungserscheinungen **53**, 574.

— — Demonstrationsversuche zur mikroskopischen Abbildung **53**, 628.

Landsberg, Gr. u. Leontowitsch, M. Über die Intensität und die Temperaturabhängigkeit der Kombinationsstreuung **53**, 439.

Lasareff, P. Über die theoretischen Grundlagen der Flimmerphotometrie. Erste Mitteilung. Die Gesetze der Flimmerphotometrie beim Dunkelsehen **52**, 119.

Lasareff, P. und Pavlov, P. Über die Anwendung des Nernstschen Gesetzes der Reizung auf die hemmende Wirkung der Nerven **51**, 842.

Laschkarew, W. E. und Hertzrücken, S. D. Eine Verbesserung des Totalreflektometers für Röntgenstrahlen **52**, 739.

Laue, M. v. Notiz zur Quantentheorie des Atomkerns **52**, 726.

Leiss, Carl. Neues Absorptionsgefäß für variable Flüssigkeitsschichten **52**, 748.

— Evakuierbare Funkenstrecke **52**, 750.

Leontowitsch, M. Bemerkung über das Spektrum des in K_2CO_3-Lösung zerstreuten Lichtes **54**, 155.

— s. Landsberg, Gr. **53**, 439.

Lessheim, Hans. Zur Quantentheorie der Molekülbildung **51**, 828.

Levy, S. Über die Frequenzänderung des Lichtes durch Variation des optischen Weges **54**, 674.

Lindberg, Ernst. Röntgenspektroskopische Messungen in den *M*-Absorptionsspektren der Elemente Uran bis Wolfram **54**, 632.

Lingen, Steph. van der. Die Absorptionsspektren des Flußspats **53**, 581.

Linnik, W. Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einem zweidimensionalen Kristallgitter **55**, 502.

Little, N. s. Gerlach, W. **52**, 464.

Littwin, W. s. Brüche, E. **52**, 318, 334.

Löhle, F. Über die Abhängigkeit des Reizschwellenwertes vom Sehwinkel **54**, 137.

Lönnqvist, Conrad. Über die Möglichkeit eines experimentellen Nachweises der gegenseitigen Vernichtung von Elektronen und Protonen **55**, 789.

Lorenz, Egon. Über die Intensität der Röntgenspektrallinien, insbesondere der *K*-Serie des Aluminiums, in Abhängigkeit von der Röhrenspannung **51**, 71.

Ludloff, H. Beitrag zur Quantenmechanik der Moleküle **55**, 304.

Lukirsky, P. Über die Polarisation beim Comptoneffekt **53**, 792.

McKeehan, L. W. Magnetostriktion: Bemerkungen zu einer Mitteilung von Herrn Alfred Schulze **52**, 752.

MacMahon, Andrew M. Zur Kenntnis der Alkalihalogenidphosphore mit Kupferzusatz **52**, 336.

Madelung, E. Eine Übertragung der Diracschen Theorie des Elektrons in gewohnte Formen **54**, 303.

Mahanti, P. C. s. Ghosh, P. N. **54**, 711.

— s. Ray, B. **54**, 534.

Mandel, Heinrich. Zur Axiomatik der fünfdimensionalen Relativitätstheorie **54**, 564.

— Zur tensoriellen Form der wellenmechanischen Gleichungen des Elektrons **54**, 567.

Mark, H. Zur Theorie der Flüssigkeitsinterferenzen **54**, 505.

— und Wierl, R. Über die relativen Intensitäten der Starkeffektkomponenten von H_β und H_γ **53**, 526.

— — Weiterer Beitrag zum Intensitätsproblem beim Wasserstoff-Starkeffekt **55**, 156.

— und Wolf, Karl. Über die Polarisation der charakteristischen Röntgenstrahlung **52**, 1; Berichtigung **52**, 600.

Masima, M. und Sachs, G. Leitfähigkeit und Kaltverformung **51**, 321.

— — Dichte und Kaltverformung **54**, 666.

Maslakowez, I. Zur Lichtabsorption in Kristallen bei spurenweiser Anwesenheit von Fremdionen **51**, 696.

Mayer, Herbert. Über eine experimentelle Methode zur Messung von Molekularstrahlung. Erste Mitteilung. **52**, 235.

Mazumdar, R. C. s. Kar, K. C. **53**, 308; **55**, 546.

— s. Ray, B. B. **53**, 646.

Mecke, R. s. Finkelnburg, W. **54**, 198, 597.

Meitner, Lise. Das β-Strahlenspektrum des Radiothors als Absorptionsspektrum seiner γ-Strahlen **52**, 637.

— Das γ-Strahlenspektrum des Radiothors in Emission **52**, 645.

Minkowski, R. Über die Abhängigkeit des Intensitätsverlaufs in druckverbreiterten Spektrallinien vom verbreiternden Gas **55**, 16.

Minnaert, M. u. Assenbergh, B. van. Intensitätsmessungen an Fraunhoferschen Linien **53**, 248.

Mirolubow, N. und Poroikow, J. Bestimmung und Erhaltung der Isohomogenität der Röntgenstrahlen bei Filtration **54**, 399.

Møller, Chr. Der Vorgang des radioaktiven Zerfalls unter Berücksichtigung der Relativitätstheorie **55**, 451.

Mrozowski, S. Bemerkung zur Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes **54**, 422.

— Über die Bandenfluoreszenz und die Dissoziationswärme der Quecksilbermoleküle **55**, 338.

Münster, Cl. s. Szivessy, G. **53**, 13.

Murmann, Hans. Untersuchungen über die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für langwellige ultrarote Strahlung und ihre elektrische Leitfähigkeit **54**, 741.

Nagy, Joseph. Untersuchungen über die Atomebenenabstände der Gipskristalle **51**, 410.

Neumann, J. v. und Wigner, E. Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons **51**, 844.

—, W. Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz **51**, 355.

Niewodniczański, Hendryk. Über den Einfluß des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz des Quecksilberdampfes **55**, 676.

Nishina, Y. Die Polarisation der Comptonstreuung nach der Diracschen Theorie des Elektrons **52**, 869.

— s. Klein, O. **52**, 853.

Noddack, W. s. Eggert, J. **51**, 796.

Nyberg, Nikolaus. Zum Aufbau des Farbenkörpers im Raume aller Lichtempfindungen **52**, 406.

Oldenberg, O. Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung **51**, 605.

— Über Struktur und Deutung der Quecksilber-Edelgasbanden **55**, 1.

Oppenheimer, J. R. Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld **55**, 725.

Ornstein, L. S., Burger, H. C. und Kapuscinski, W. Das Entstehen des He-Spektrums bei elektrischer Anregung **51**, 34.

Orthmann, W. Über die Veränderung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholten Comptoneffekt **54**, 767.

— und Pringsheim, Peter. Über die Breite der Resonanzlinien und die Möglichkeit einer Rotverschiebung von Resonanzlinien durch vielfach wiederholte Streuung **53**, 367.

Ortner, Gustav und Stetter, Georg. Über den elektrischen Nachweis einzelner Korpuskularstrahlen **54**, 449.

Pattabhiramiah, P. und Rao, A. S. Serien im Arsen-VI-Spektrum **53**, 587.

Pavlov, P. s. Lasareff, P. **51**, 842.

—, V. und Sueva, N. Eine Methode zur Bestimmung der kritischen Spannungen und deren Anwendung auf Quecksilberdampf **54**, 236.

Peierls, Rudolf. Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte **53**, 255.

— Über die Abhängigkeit der Ionisierungsspannung von der Ordnungszahl **55**, 738.

Perucca, Eligio. Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität. — Voltaeffekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt **51**, 268.

Pestrecov, K. s. Dolejšek, V. **53**, 566.

Peteri, M. G. und Elenbaas, W. Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit **54**, 92.

Petrikaln, A. Über den Ursprung des Lumineszenzleuchtens des Phosphors **51**, 395.

Petrová, J. Eine Wilsonapparatur für beliebige Unterdrucke **55**, 621.

— Über die Reichweiten der β-Strahlen von RaD nach der Wilsonmethode **55**, 628.

Pettersson, Hans s. Kirsch, Gerhard **51**, 669.

Philipp, K. Über den Ersatz des Wasserdampfes in der Wilsonschen Nebelkammer bei Atomzertrümmerungsversuchen **53**, 100.

— s. Erbacher, Otto **51**, 309.

— und Donat, K. Die weitreichenden α-Teilchen des Radiums C **52**, 759.

Piccard, A. und Stahel, E. Ein neuer Versuch über die Mitführung des

Äthers. (Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von A. Dworsky) **53**, 312.
Pietsch, E. und Schwab, G.-M. Kritische Potentiale der CH_4-Molekel. Bemerkung zu der Arbeit von Hogness und Kvalnes **55**, 231.
Pitschenin, N. F. s. Kusnezow, W. D. **52**, 420.
Placzek, Georg. Zur Dichten- und Gestaltsbestimmung submikroskopischer Probekörper **55**, 81.
Ploos van Amstel, J. J. A. s. Arkel, A. E. van **51**, 534.
Pogány, B. und Schmid, R. Über die Intensität der NO-γ-Banden **54**, 779.
Pokrowski, G. I. Zur Frage nach einer oberen Grenze für die Energiedichte **51**, 730.
— Zur Frage nach der Struktur der Zeit **51**, 737.
— Über die Lichtzerstreuung in Wasser **52**, 448.
— Über einen scheinbaren Mie-Effekt und seine mögliche Rolle in der Atmosphärenoptik **53**, 67.
— Über die Synthese von Elementen **54**, 123, 724.
— Über mögliche Ursachen der Verwandlung von Energie in Materie. (Ergänzung zu den Arbeiten über die Synthese von Elementen.) **55**, 771.
Poroikow, J. s. Mirolubow, N. **54**, 399.
Pose, Heinz. Experimentelle Untersuchungen über die Diffusion langsamer Elektronen in Edelgasen **52**, 428.
Predwoditelew, A. Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen. II. **51**, 136; Berichtigung **54**, 159.
Preisler, Peter. Die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen **53**, 857.
Pringsheim, Peter s. Carrelli, A. **51**, 511.
— s. Klumb, H. **52**, 610.
— s. Orthmann, W. **53**, 367.
Quarder, B. s. Hanle, W. **54**, 819.
Rabi, I. I. Zur Methode der Ablenkung von Molekularstrahlen **54**, 190.
Radecker, W. s. Sauerwald, F. **54**, 844.
Rao, A. S. s. Pattabhiramiah, P. **53**, 587.
Raschevsky, N. v. Über Gleichgewichte in Systemen, welche flächenhaft verteilte Phasen enthalten, im Zusammenhang mit der Frage nach der spontanen Oberflächenvergrößerung von mikroskopischen Gebilden **51**, 571.
— Beitrag zur Theorie der physikalisch-chemischen Periodizität **52**, 372.
— Über Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen **53**, 102.
— Über Gleichgewichte und Reaktionen in Systemen mit sehr großer spezifischer Oberfläche **53**, 107.
— Bemerkung über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse **54**, 736.
Rausch von Traubenberg, H. und Gebauer, R. Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs **54**, 307.
Ray, B. und Mahanti, P. C. Feinstrukturabsorptionskanten der Metalle und Metalloide im Röntgengebiet **54**, 534.
—, B. B. Mehrfachabsorption und sekundäre K-Absorptionsgrenze im Röntgengebiet **55**, 119.
— und Mazumdar, R. C. Ursprung der weichen Röntgenstrahlen bei den leichteren Elementen **53**, 646.
Reiche, F. Zur quantenmechanischen Dispersionsformel des atomaren Wasserstoffs im Grundzustand **53**, 168.
Reichenbach, Hans. Stetige Wahrscheinlichkeitsfolgen **53**, 274.
— Zur Einordnung des neuen Einsteinschen Ansatzes über Gravitation und Elektrizität **53**, 683.
Richter, E. F. s. Hanle, W. **54**, 811.
Rieckhoff, H. und Zahn, H. Untersuchungen über die Hochfrequenzleitfähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen **53**, 619.
Romanova, M. s. Gross, E. **55**, 744.
Ronchi, Vasco. Über die von einem Objektivinterferometer gelieferten Bilder **55**, 717.
Rosanow, B. s. Iliin, B. **55**, 285.
Rosen, B. Über diffuse Molekülspektra **52**, 16.
— s. Carrelli, A. **51**, 511.

Rosenfeld, L. Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen **52**, 161.

Rubinowicz, A. Zur Frage nach der Intensität der Multipollinien **53**, 267.

Rüchardt, E. Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Herrn J. Koenigsberger **51**, 570.

Rupp, E. Über Elektronenbeugung an einem geritzten Gitter **52**, 8.

— Versuche zur Frage nach einer Polarisation der Elektronenwelle **53**, 548.

Sachs, G. s. Göler, Frhr. v. **55**, 581.

— s. Karnop, R. **52**, 301; **53**, 605.

— s. Masima, M. **51**, 321; **54**, 666.

Salessky, N. A. Über die Anfangsleitfähigkeit von Gips und Steinsalz **52**, 695.

Samuel, R. Unpolare Bindung und Atomrefraktion. II. **53**, 380.

Sauerwald, F. und Radecker, W. Über die Messung der inneren Reibung der Metalle, insbesondere des Quecksilbers **54**, 844.

Sauter, Fritz. Intensitätsproblem und Lichtquantentheorie. (Der Comptonsche Streuprozeß.) **52**, 225.

Schaafsma, A. und Dieke, G. H. Über die ultravioletten Banden des Wasserstoffmoleküls **55**, 164.

Schaefer, Clemens. Eine Bemerkung zum Ramaneffekt **54**, 153.

— Die Eigenschwingungen der CO_3-Gruppe. (Bemerkungen zu einer Darstellung von K. F. Herzfeld.) **54**, 676.

Schaposchnikow, K. Eine mögliche Ableitung der Planckschen Strahlungsformel **51**, 895.

— Zum Davisson-Germereffekt **52**, 451.

Scharnow, B. s. Kussmann, A. **51**, 757; **54**, 1.

Schechter, A. s. Fréedericksz, V. **51**, 584.

Schmerwitz, G. s. Daene, H. **53**, 404.

Schmid, E. s. Boas, W. **54**, 16, 740.

—, R. s. Pogány, B. **54**, 779.

Schmidt, Ewald A. W. und Stetter, Georg. Untersuchung natürlicher H-Strahlen mit dem Röhrenelektrometer **55**, 467.

Schmudde, Paul. Radiometerwirkung an dünnen Blättchen zwischen Platten von verschiedener Temperatur bei hohen Drucken. (Prüfung der A. Einsteinschen Radiometertheorie.) **53**, 331.

Schneider, W. Prüfung einiger Kristallarten auf piezoelektrischen Effekt **51**, 263.

Schotzky, K. F. s. Seemann, H. **55**, 252.

Schüler, H. und Brück, H. Über Hyperfeinstrukturen in Dublettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten **55**, 575.

Schütz, Wilhelm. Bemerkung zum $\operatorname{Tg} C \cdot \frac{H}{T}$-Gesetz der paramagnetischen Drehung der Polarisationsebene **54**, 731.

Schwab, G.-M. s. Pietsch, E. **55**, 231.

Schweikert, G. Über eine allgemeine physikalische Methode zur Zurückführung partieller Differentialgleichungen auf gewöhnliche **51**, 413.

Seemann, H. Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre **55**, 371.

— und Schotzky, K. F. Über die Brauchbarkeit optischer Strichgitter für Röntgenspektralanalyse im Gebiet von 1 bis 2 Å **55**, 252.

Seth, J. B., Anand, Chetan u. Dayal, Mahabir. Änderung der Magnetisierungsintensität eines Eisendrahtes beim Recken **52**, 382.

Sexl, Theodor. Zur Theorie des Einplattenradiometers **52**, 249.

— Zur Quantentheorie des Atomkerns **54**, 445.

Shoji, Hikoroku. Über den Bauschingereffekt **51**, 728; Berichtigung **52**, 754.

Siedentopf, H. s. Heckmann, O. **54**, 518.

Sirk, H. Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Verdampfungswärme **52**, 21.

Sizoo, G. J. Über den Zusammenbang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Eisen **51**, 557.

— Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Nickel **53**, 449; Berichtigung **55**, 144.

Skaupy, F. Strahlungsschutz und ökonomische Lichterzeugung **51**, 388.
Skobelzyn, D. Über eine neue Art sehr schneller β-Strahlen **54**, 686.
Smekal, Adolf. Kristalleigenschaften und Kristallisationsbedingungen **55**, 289.
Snoek jun., J. L. Zur Prüfung der Schrödingerschen Theorie. II. **52**, 654.
Söderman, Martin. Die K-Strahlung der leichtesten Elemente (Al bis Be) **52**, 795.
Sokolow, W. A. Über die Bestimmung des Radiumgehaltes mit Hilfe der γ-Strahlen **54**, 385.
Sommer, L. A. Die quantentheoretische Deutung der grünen Nordlichtlinie auf Grund interferometrischer Zeemaneffektmessung **51**, 451.
Spiwak, G. Die Elektronen- und Ionenströme in Gasen bei niedrigen Drucken **53**, 805.
Stahel, E. s. Piccard, A. **53**, 312.
Steenbeck, Max. Zur Entstehung des normalen Kathodenfalles **53**, 192.
Steiner, Karl. Die Polarisation des Elektronenstoßleuchtens bei Edelgasen **52**, 516.
Steinhäusser, Hans. Untersuchungen über elektrodenlose Ringentladung bei ungedämpfter Anregung **54**, 788.
Stern, O. Erwiderung auf die Bemerkung von D. A. Jackson zu John B. Taylors Arbeit: „Das magnetische Moment des Lithiumatoms“ **54**, 158.
— s. Knauer, F. **53**, 766, 779.
Stetter, Georg s. Ortner, Gustav **54**, 449.
— s. Schmidt, Ewald A. W. **55**, 467.
Strum, L. Über eine mögliche Verallgemeinerung der Planckschen Strahlungsformel **51**, 287.
Stuart, H. A. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. II. Ergebnisse für Äthyläther, Methyläther, Äthylenoxyd und Aceton **51**, 490.
— Kerreffekt und Molekülbau **55**, 358; Berichtigung **55**, 805.
Stumpen, H. Nachtrag zu der Arbeit: Bestimmungen von Schwächungskoeffizienten verschiedener Metalle und organischer Verbindungen im kurzwelligen Röntgengebiet **52**, 150.
Sueva, N. s. Pavlov, V. **54**, 236.
Suhrmann, Rud. Über die Gesetzmäßigkeiten der lichtelektrischen Gesamtemission **54**, 99.
— und Theissing, Hans. Über den Einfluß des Wasserstoffs auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums **52**, 453.
— — Versuch zur Klärung der selektiven äußeren lichtelektrischen Wirkung. III. Untersuchungen über den selektiven lichtelektrischen Effekt an dünnen, auf einem Platinspiegel absorbierten Kaliumhäuten **55**, 701.
Szilard, L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen **53**, 840.
Szivessy, G. Bemerkung über die Justierung und den Gebrauch des Braceschen Halbschattenkompensators **54**, 594.
— und Münster, Cl. Über eine Methode zur Messung schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten **53**, 13.
Takamine, T. s. Dieke, G. H. **54**, 826.
Takeuchi, Tokio. Eine neue Deutung der Wellengleichung der Materie **51**, 887.
— Über die Superdispersion **53**, 148.
— Untersuchungen über die Lichtquantentheorie. Berichtigung **53**, 156.
Tamm, Ig. Zur Elektrodynamik des rotierenden Elektrons **55**, 199.
Taylor, John B. Das magnetische Moment des Lithiumatoms **52**, 846.
Theissing, Hans s. Suhrmann, Rud. **52**, 453; **55**, 701.
Trumpy, B. Bemerkungen zur Frage der Verbreiterung von Spektrallinien **53**, 57.
— Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. III. **54**, 372.
Tummermann, L. A. s. Wawilow, S. J. **54**, 270.
Upmark, Aug. Das Atomgewicht des Heliums **55**, 569.
Vrkljan, V. S. Bemerkung über die Freiheitsgrade in der Wellenmechanik **52**, 735.
— Das eindimensionale relativistische Kepler-Problem in der Wellenmechanik **54**, 133.

Waetzmann, E. s. Goldbaum, G. **54**, 179.
Waibel, F. Absorptionsmessungen in der Cäsiumhauptserie, Druckverbreiterung durch Eigendampfdruck **53**, 459.
Waller, Ivar. Über eine verallgemeinerte Streuungsformel **51**, 213.
Wataghin, G. Versuch einer korpuskularen Theorie der Interferenz und Beugung **51**, 593.
Wawilow, S. I. Die Lebensdauer der angeregten Moleküle in den wässerigen fluoreszierenden Lösungen **53**, 665.
— Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten **55**, 690.
—, S. J. und Tummermann, L. A. Ein merkwürdiger Fall der Photolumineszenz von Flüssigkeiten **54**, 270.
Wegerich, Anton. Über eine Ionisationsmethode zur Untersuchung von Korpuskularstrahlen und ihre Anwendung zum Nachweis von Atomtrümmern **54**, 729.
Weinnoldt, H. s. Auwers, O. v. **51**, 754.
Weizel, W. Über das Bandenspektrum des Heliums **51**, 328.
— Entkopplung des Elektronenbahndrehimpulses von der Molekülachse durch die Rotation von He_2 **52**, 175.
— Analyse des Bandenspektrums des Heliums **54**, 321.
— Die Elektronenterme des Singulettsystems im Viellinienspektrum des Wasserstoffs **55**, 483.
Wertheimer, E. Wärmegleichgewicht und Temperatur **55**, 395.
Wierl, R. s. Mark, H. **53**, 526; **55**, 156.
Wigner, E. Eine Bemerkung zu Einsteins neuer Formulierung des allgemeinen Relativitätsprinzips **53**, 592.
— s. Neumann, J. v. **51**, 844.
— und Witmer, E. E. Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik **51**, 859.
Wildt, Rupert. Über die Absorptionsbanden der Fixsternspektren **54**, 856.
Williams, W. Ewart. Kombination eines Fabry-Perotschen Interferometers mit einem Spektroheliographen zur Bestimmung solarer Geschwindigkeiten und der Drehung der Sonne **53**, 542.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Die Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder. II. **51**, 443; III. **52**, 280.
— Zur Theorie des Lichtes **55**, 221.
Witmer, E. E. s. Wigner, E. **51**, 859.
Wolf, Franz. Versuch über die Polarisationsfähigkeit eines Elektronenstrahls **52**, 314.
—, Karl s. Mark, H. **52**, 1, 600.
—, M. Die Kristallstruktur des festen Quecksilbers **53**, 72.
Wolff, Hans Th. Zur Theorie der lichtelektrischen Wirkung **53**, 158.
Wolkowa, Z. Entstehung von Interferenzstreifen in den über eine freie gestörte Flüssigkeitsoberfläche gehenden Strahlen **53**, 708.
Wrede, Erwin. Konzentrationsmessungen an einatomigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff **54**, 53.
Würschmidt, J. Die Reflexion des Lichtes an einem bewegten Spiegel **55**, 646.
Zahn, H. Über das Leitvermögen von starken Elektrolyten für Hochfrequenzströme **51**, 350.
— s. Rieckhoff, H. **53**, 619.
Zaycoff, Raschco. Zur Begründung einer neuen Feldtheorie von A. Einstein **53**, 719; zweite Mitteilung **54**, 590; dritte Mitteilung **54**, 738.
— Zur neuen Quantentheorie **54**, 588.
— Zur Whittakerschen Quantentheorie **55**, 273.
Zeeman, P. s. Bakker, C. J. **51**, 114; **52**, 299.
Zwaan, A. Intensitätsberechnungen beim beginnenden Paschen-Backeffekt **51**, 62.
Zwikker, C. Messungen der spezifischen Wärme von Wolfram zwischen 90 und 2600° abs. **52**, 668.